
Vom Kopf auf den Labortisch

Entwicklung und Anwendung eines neuen Reaktorsystems für die schnelle, parallele Aktivitätsbestimmung pulverförmiger Autoabgaskatalysatoren

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation vorgelegt von
Dipl.-Ing. Marcus Bonifer aus Offenbach am Main



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Chemie

Ernst-Berl-Institut für Technische
und Makromolekulare Chemie
Technische Chemie II, Arbeitskreis
Prof. Dr. rer. nat. habil. P. Claus

Vom Kopf auf den Labortisch:
Entwicklung und Anwendung eines neuen Reaktorsystems für
die schnelle, parallele Aktivitätsbestimmung pulverförmiger
Autoabgaskatalysatoren

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt zur Erlangung
des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte
Dissertation vorgelegt von

Dipl.-Ing. Marcus Bonifer

aus Offenbach am Main

Referent:	Prof. Dr. rer. nat. habil. P. Claus
Korreferent:	Prof. Dr.-Ing. H. Vogel
Tag der Einreichung:	22.05.2009
Tag der mündlichen Prüfung:	06.07.2009

Darmstadt 2009

D17

Dank

Ich danke zuerst meinen Eltern. Ohne sie gäbe es mich nicht, ohne sie wäre diese Arbeit nicht entstanden. Sie wußten zwar oft, nicht was ich genau mache, aber ohne ihre Zustimmung und Unterstützung wäre das Alles nichts geworden.

So Carmen, jetzt ist die Arbeit fertig. Danke fürs Anstacheln. Vielleicht gibt es ja wirklich bald ein neues Klingelschild.

Prof. Peter Claus: Danke für die Aufnahme in einen frischen Arbeitskreis und die große Zahl an Freiheitsgraden, die ich während meiner Zeit an der Uni genießen konnte. Die offene Art und das „mach mal, wir schauen dann was dabei heraus kommt“ kamen meiner Arbeits- und Lebensweise sehr entgegen. Und es war nett einen Doktorvater zu haben, mit dem auch über andere Dinge als Chemie reden kann.

Martin Lucas: Danke für die Affenpalme. Sie blüht zwar noch nicht, aber das kann sich ja auch noch ändern. Die Zusammenkünfte am Frühstückstisch und die ins Groteske abwandernden Diskussionen haben mir schon eine Woche nach meinem Abschied aus der Uni gefehlt.

Was wäre ein Arbeitskreis ohne eine Sekretärin? Gisela, danke nicht nur fürs Bestellen und Organisieren sondern auch für das gegenseitige Verständnis gegenüber Dingen, die nicht so liefen wie sie hätten laufen sollen.

Der Firma Heraeus danke ich für die Finanzierung und laufende Unterstützung während der Promotionszeit. Ich kann mich auch im Nachhinein an kein Treffen erinnern, an dem eine schlechte Stimmung oder Unzufriedenheit herrschte. Ich muß zugeben, machmal fand ich diese Harmonie etwas unheimlich.

Meinem ehemaligen Diplomanden Thorsten Schilling danke ich für die sechs Monate seines Lebens, die er mit mir an dem Projekt verbrachte. Er ist zur Elektrochemie abgewandert; ich hoffe, ich war nicht der Grund dafür. Mein Ziel, ihn fürs Gasflaschenwechseln stark genug zu machen, habe ich leider nicht erreicht, aber es gibt im Leben ja auch mehr als das.

Die Büro- und Leidensgemeinschaft wird mir fehlen. Séval, Björn, Martin und Jürgen, viel Erfolg bei den Dingen die ihr zurzeit macht oder später noch vorhabt.

Danke auch an den Rest des AK Claus und an die Leute, die während meines Aufenthalts auch an der TU Darmstadt waren: Claudia, Christina, Maggie, Kerstin, Christian, Nune, Vasilis, Torsten, Fabian, Florian, Armin, Peter, Paul, Jens und Arne. Auch ihr werdet mir alle fehlen, aber es gibt ja Konferenzen, Projekte, Telefon und Internet. Ihr werdet mich nicht so schnell los.

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von 03.05.2004 bis 31.03.2007 am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr. P. Claus durchgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht und auf Tagungen vorgestellt:

Publikationen

M. Bonifer, M. Lucas, P. Claus:

“Reactor for heterogeneous gas phase reactions, apparatus for testing catalysts for heterogeneous gas phase reactions, and method for testing such catalysts”

WO2007104290, **2007**.

F. Klasovsky, J. Hohmeyer, A. Brückner, M. Bonifer, J. Arras, M. Steffan, M. Lucas, J. Radnik, C. Roth, P. Claus:

„Catalytic and Mechanistic Investigation of Polyaniline Supported PtO₂ Nanoparticles: A Combined *in situ/operando* EPR, DRIFTS, and EXAFS Study”

J. Phys. Chem. C, **2008**, 112 (49), 19555-19559.

P. Claus, J. Arras, M. Bonifer, F. Klasovsky, M. Lucas, M. Steffan:

„Method for producing a supported catalyst for the oxidation of carbon monoxide, the supported catalyst and a method for oxidation of carbon monoxide“

WO2008161428, **2009**.

Poster

M. Bonifer, M. Lucas, P. Claus:

„Verfahren zur schnellen, parallelisierten Bestimmung der Light-Off-Temperatur von Abgasreinigungskatalysatoren“

39. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker 15. – 17. März **2006**, Tagungsband S. 248, Weimar.

M. Bonifer, M. Lucas, P. Claus:

„Anwendung eines Verfahrens zur schnellen, parallelisierten Bestimmung der Light-Off-Temperatur von Abgasreinigungskatalysatoren“

40. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker 14. – 16. März **2007**, Tagungsband S. 464, Weimar.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand von Wissenschaft und Technik	6
2.1	Abgasnachbehandlung.....	7
2.2	Grundlagen der Kraftstoffverbrennung	12
2.3	3-Wege-Katalysatoren.....	14
2.4	Dieselaugsnachbehandlung.....	20
2.5	Oxidation.....	33
2.6	Verwendete Katalysatortypen.....	44
2.6.1	Katalysatorvorläuferverbindung und Präparationsmethode.....	44
2.6.2	Träger	48
2.6.3	Nachbehandlung und Alterung.....	51
2.7	Patente	56
3	Aufgabenstellung.....	59
4	Experimenteller Teil	60
4.1	Katalysatorpräparation	60
4.1.1	Platinkatalysatoren	60
4.1.2	Goldkatalysatoren	65
4.1.3	Alterungs-/Kalzinierungseinrichtung.....	67
4.2	Analytik und Kalibrierung der Analytik.....	69
4.3	Charakterisierung.....	70
5	Ergebnisse und Diskussion.....	71
5.1	Reaktorentwicklung	73
5.1.1	Versuchsbedingungen.....	73
5.1.2	Reaktordesign	75
5.1.3	Machbarkeitsprüfung.....	82
5.1.4	Verdünnungseinrichtung.....	86
5.1.5	Endgültiges Reaktordesign	90
5.1.6	Versuchsanlage	90
5.1.6.1	Messstand	90
5.1.6.2	Versuchsaufbau	92
5.1.6.3	Steuerungssoftware	98
5.1.7	Vorbereitung der Messung	100
5.1.8	Evaluierung des FT-IR-Messgerätes	103

5.1.9	Versuchsparameter.....	106
5.1.10	Auswertung	107
5.1.11	Reproduzierbarkeit.....	110
5.1.11.1	Reproduzierbarkeit des gesamten Aufbaus.....	110
5.1.11.2	Reproduzierbarkeit der Nachbehandlung und Präparation der Katalysatoren	119
5.1.11.3	Reproduzierbarkeit der Präparationsmethode.....	121
5.1.12	Resultat der Validierung des Reaktorsystems.....	123
5.2	Katalysatoraktivität als Funktion der Katalysatorsynthese.....	124
5.2.1	Platinkatalysatoren	124
5.2.1.1	Vorläuferverbindungen und Trägermaterial.....	124
5.2.1.2	Platingehalt.....	133
5.2.1.3	Präparation	141
5.2.1.4	Nachbehandlung	143
5.2.1.5	Altern	145
5.2.2	Goldkatalysatoren	151
5.2.3	Pt/PANI.....	155
6	Zusammenfassung	158
7	Anhang.....	161
7.1	Abkürzungsverzeichnis	161
7.2	Apparatives und Automatisierung.....	161
7.3	Charakterisierung.....	175
7.4	Präparierte Katalysatoren.....	181
8	Literatur	184

1 Einleitung

Ein Zeichen der von Arbeitgebern und Politikern geforderten Standort- und Ortsunabhängigkeit der Arbeitnehmer und Bürger ist der immer weiter steigende Bestand an Kraftfahrzeugen, insbesondere an Pkw, innerhalb der Bundesrepublik Deutschland [1,2].

Auch ist zu beobachten, dass mit steigendem Lebensstandard die Zahl der Kraftfahrzeuge nicht nur aufgrund der in der Wirtschaft benötigten Mobilität und Flexibilität, sondern auch wegen der Erhöhung des persönlichen Wohlstands und des Wunsches nach Eigenständigkeit steigt. Dies zeigen die Zulassungszahlen für die Bundesrepublik Deutschland in den Jahren 1950 bis 1970 (Tabelle 1-1). Zu Zeiten des so genannten Wirtschaftswunders (1950 bis 1960) stieg die Anzahl der Pkws um das Achtfache, während sich die Zahl der Lkws nur verdoppelte.

Tabelle 1-1 Zulassungszahlen Bundesrepublik Deutschland. [3]

Jahr	Pkw	Lkw	Kraftfahrzeuge gesamt
1950	539.853	384.751	2.020.935
1955	1.747.555	602.999	5.376.363
1960	4.489.407	680.726	8.003.654
1965	9.267.423	877.017	12.167.801
1970	13.941.079	1.028.116	16.783.227

Mittlerweile sind in Deutschland mehr als 57 Millionen Fahrzeuge registriert [1]. Ein Schrumpfen des Kfz-Bestands in Deutschland mag in absehbarer Zeit wohl nur durch einen demographischen Wandel stattfinden.

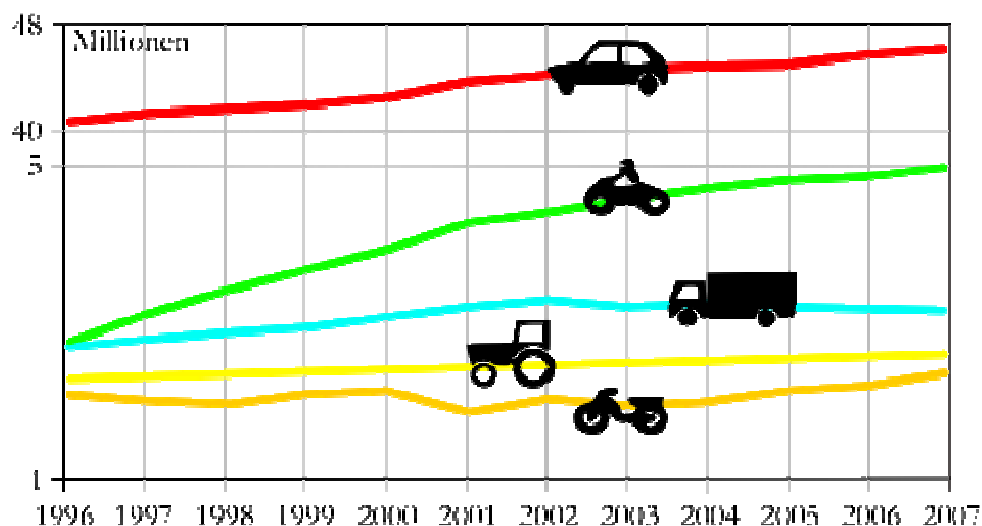


Abbildung 1-1 Laut Kraftfahrtbundesamt in der BRD zugelassene Fahrzeuge. [1]

Entwicklungen ähnlich den Zulassungszahlen der BRD der fünfziger Jahre sind momentan in China zu beobachten. Aufgrund des dort herrschenden Wirtschaftsbooms steigt die Zahl der in China produzierten Kfz sprunghaft an (um über 25 % von 2005 bis 2006 [4]). Auch die Menge an

von Deutschland nach China exportierten Kraftfahrzeugen wuchs in den letzten Jahren stetig, von 2005 bis 2006 um über 100 % [4].

Die Entwicklung zu einer globalen Motorisierung ist unabwendbar. In China oder anderen aufstrebenden Staaten hat die Motorisierung zwar noch nicht den Stand von Deutschland erreicht (Deutschland: 556 Kfz/1000 Einwohner [4]; China: 12 Kfz/1000 Einwohner [5]; Indien 8 Kfz/1000 Einwohner [5]), die Zahl der dort verkauften Kfz steigt jedoch stetig.

Damit einher gehen die nicht zu unterschätzenden Emissionsprobleme, die Automobile verursachen. In Deutschland ist der Verkehr für einen Großteil der Emissionen an Kohlenmonoxid und Stickoxiden verantwortlich [6] (siehe auch Tabelle 1-2).

Tabelle 1-2 Energiebedingte Emissionen nach Quellgruppen im Jahr 2004. [6]

		Energie- wirtschaft	Haushalte und Klein- verbraucher	Verkehr	Industrie	Gesamt	Einsparung durch EE ¹⁾ (2005)
CO ₂	[Mio. t]	363,8	170,7	171,2	99,5	805,2	85,8
CH ₄	[1.000 t]	6,0	30,7	10,0	5,7	52,6	-20,3
N ₂ O	[1.000 t]	12,6	1,7	4,4	2,8	21,4	-7,3
CO ₂ -Äquivalent ²⁾	[Mio. t]	367,7	171,9	172,7	100,4	812,7	83,1
SO ₂	[1.000 t]	316,7	77,6	1,5	91,4	487,2	45,3
NO _x ³⁾	[1.000 t]	276,1	188,5	846,8	145,9	1457,3	32,9
SO ₂ -Äquivalent ⁴⁾	[1.000 t]	519,6	220,7	632,6	197,5	1570,4	68,3
CO	[1.000 t]	134,4	1001,9	1750,0	619,7	3506,1	-661,1
NM VOC	[1.000 t]	8,6	82,7	185,0	6	286,8	-53,3
Staub	[1.000 t]	12,6	33,8	61,0	2,5	109,9	-22,3

1) Strom- und Wärmeerzeugung sowie Kraftstoffe aus erneuerbaren Energien (EE); 2) berücksichtigt sind CO₂, CH₄ und N₂O; 3) berechnet als NO₂; 4) berücksichtigt sind SO₂, NO_x und NH₃.

Hier setzt die Verantwortung der Industrienationen ein. Die westlichen Industrieländer sollten mit gutem Beispiel vorangehen und möglichst emissionsarme Fahrzeuge produzieren beziehungsweise exportieren, um die Folgen der weltweiten Motorisierung bezüglich des Klimawandels zu mildern. In den meisten Kfz werden Verbrennungsmotoren eingesetzt. Durch die Verbrennung des Kraftstoffs (in der Regel Erdölderivate aus fossilen Rohstoffquellen) mit Luft wird die gespeicherte chemische Energie in kinetische Energie und Wärme umgewandelt.

Bei einer idealen, stöchiometrischen Verbrennung des im besten Fall nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Kraftstoffs entstehen nur unschädliches Kohlendioxid und Wasser.

Dieser Idealfall liegt jedoch nicht vor. Der Kraftstoff selbst enthält unter anderem Schwefel, der durch die Verbrennung in SO₂ und weitere Oxidation zu SO₃ umgewandelt und durch das Wasser im Abgas zu Schwefelsäure umgesetzt wird. Der Aufbau der Verbrennungsmotoren macht eine dauerhafte Schmierung notwendig, so dass während der Fahrt Motoröl und Metallabrieb von Dichtungen und Lagern in die Brennkammern gelangen und mit verbrannt werden. Abhängig vom Motortyp kann hier von 0,3 bis zu 9 g/h ausgegangen werden [7,8,9]; je nach

Zusammensetzung des Öls (voll-, teilsynthetisch, mineralisch) steigt die Belastung des Abgases und somit des Katalysators mit Phosphor, Schwefel und Kalzium [10,11,12,13].

Durch unvollständige Verbrennung verlässt ein Gemisch aus Stickoxiden (NO_x), Kohlenwasserstoffen (HC), CO, O_2 , H_2O , CO_2 , SO_2 und Feinstaub den Motor (siehe Tabelle 1-3). Die Emissionen der einzelnen Schadstoffe eines Fahrzeugs bewegen sich zwar nur im ppm-Bereich, durch die Menge an Automobilen auf der Strasse und die immer größer werdende Zahl der mit dem Auto zurückgelegten Kilometer bewegt sich der Schadstoffausstoß insgesamt aber auf einem nicht zu unterschätzenden Niveau.

Tabelle 1-3 Zusammensetzung der Abgase für verschiedene Motortypen. [14]

Komponenten ^{a)} und Bedingungen	Dieselmotor	4-Takt Benzinmotor	4-Takt Magermotor	2-Takt Motor
NO_x	350-1000 ppm	100-4000 ppm	~1200 ppm	100-200 ppm
HC	50-330 ppm C	500-5000 ppm	~1300 ppm	20.000-30.000 ppm
CO	300-1200 ppm	0,1-6 %	~1300 ppm	1-3 %
O_2	10-15 %	0,2-2 %	4-12 %	0,2-2 %
H_2O	1,4-7 %	10-12 %	12 %	10-12 %
CO_2	7 %	10-13,5 %	11 %	10-13 %
SO_x	10-100 ppm ^{b)}	15-60 ppm	20 ppm	~20 ppm
Partikel	65 mg/m ³			
Temperaturen ^{c)}	Zt. – 650 °C	Zt. – 1100 °C ^{d)}	Zt. – 850 °C	Zt. – 1000 °C
GHSV (VVh ⁻¹)	30.000-100.000	30.000-100.000	30.000-100.000	30.000-100.000
λ (A/F) ^{e)}	~1,8 (26)	~1 (14,7)	~1,16 (17)	~1 (14,7) ^{f)}

a) Rest N_2 ; b) Zum Vergleich: Diesel-Kraftstoffe mit 500ppm Schwefel produzieren ~20ppm SO_2 ; c) Zt. = Zimmertemperatur; d) Katalysator in Motornähe („close coupled catalyst“); e) A/F = „air to fuel ratio“; wenn ein stöchiometrisches Gemisch vorliegt ist A/F=14 und somit $\lambda=1$; f) Ein Teil des Abgases wird bauartbedingt für die Spülung des Motors verwendet, ein genaues λ ist deshalb nicht ermittelbar.

Wie in Tabelle 1-3 zu sehen ist, erzeugen unterschiedliche Motortypen auch unterschiedliche Emissionen. Für jeden Motortyp muss somit eine eigene Strategie zur Verminderung der Emissionen entwickelt werden. Einfluss auf die Zusammensetzung des Abgases haben unter anderem die Qualität des Kraftstoffs, der Verbrennungsablauf innerhalb des Motors, die Motorsteuerung und die Wirksamkeit des sich im Abgasstrom befindenden Katalysators.

Aus Sicht eines Katalytikers benötigt jeder Motortyp einen eigens für ihn entwickelten und optimierten Katalysator, um das entstehende Abgas effektiv zu reinigen. Hier ergeben sich für den Katalytiker bei der Entwicklung der Katalysatoren allerdings besondere Schwierigkeiten. Zum einen müssen die Katalysatoren in der Startphase enormen thermischen Stress (Rampen von über 200 °C/min) aushalten, insbesondere im Winter. Andererseits müssen sie über einen längeren Zeitraum Temperaturen von bis zu 1200 °C überstehen (beispielsweise eine Autobahnfahrt mit Vollgas).

Das Vorhandensein von Wasser und vieler aggressiver Komponenten wie SO_2 wirkt sich negativ auf die Standfestigkeit des Katalysators aus. Das Zusammenspiel unterschiedlicher Reaktionsnetzwerke (zum Beispiel CO-Oxidation, Kohlenwasserstoff-Oxidation und NO_x -

Reduktion im 3-Wege-Katalysator) erschwert die Entwicklung zusätzlich. Zu guter Letzt werden von den Gesetzgebern immer niedrigere Grenzwerte für den erlaubten Schadstoffausstoß festgelegt (Tabelle 1-4, unten).

Aufgrund der Debatte zum Klimawandel ist ein Trend zu Fahrzeugen mit immer niedrigerem Verbrauch und somit möglichst geringem CO₂-Ausstoß abzusehen, auch wenn im Januar 2007 im Vergleich zum Vorjahr 8,2 % mehr Geländewagen zugelassen wurden [15]. Der Anteil der Dieselfahrzeuge an den Neuzulassungen in Deutschland hat sich in den letzten Jahren immer weiter erhöht (siehe Abbildung 1-2).

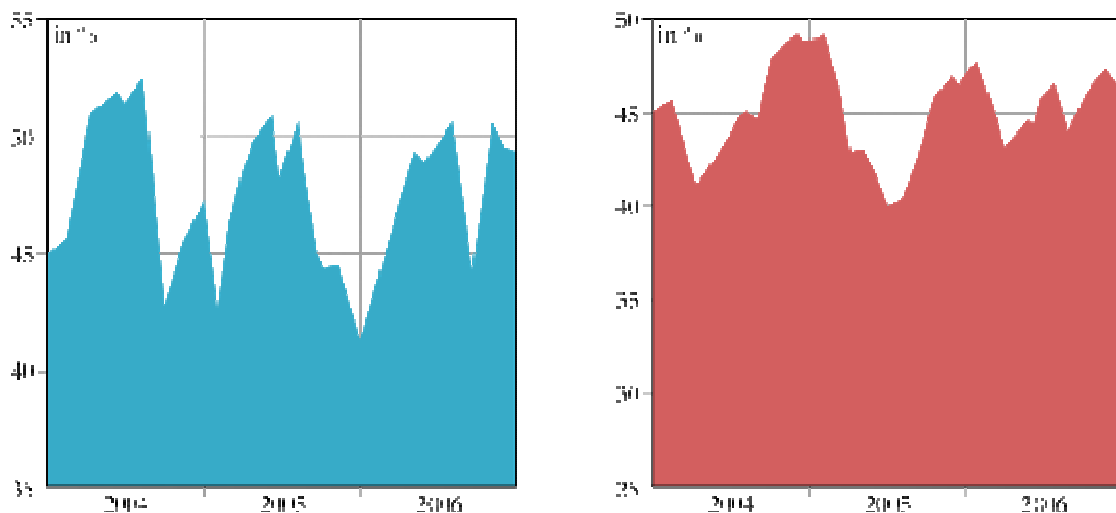


Abbildung 1-2 Anteile der Personenkraftwagen von Privatpersonen an den Pkw-Neuzulassungen insgesamt 2004 bis 2006 (links) Anteile der Personenkraftwagen mit Dieselmotoren an den Pkw-Neuzulassungen insgesamt 2004 bis 2006 (rechts) in Deutschland. [3]

In Tabelle 1-3 wird deutlich, dass Diesel- und so genannte Mager-Mix-Motoren am energieeffizientesten arbeiten. Beide Motortypen arbeiten mit einem Überschuss an Sauerstoff im Verbrennungsgemisch, das heißt mit einem großen Luft/Kraftstoff-Verhältnis („Air-to-Fuel-ratio“, A/F) und nutzen somit den Kraftstoff optimal aus.

Hervorzuheben ist hierbei der Dieselmotor. Aufgrund der anderen Zusammensetzung des Kraftstoffs und der damit einhergehenden größeren Energiedichte (Diesel: 35,3 MJ/L, Benzin: 32 MJ/L [16]), besitzt dieser Motor einen besseren Wirkungsgrad. Deutlich wird dies auch an den Abgastemperaturen. Dieselaabgase sind bei Volllast rund 200 °C kälter als die Abgase vergleichbarer Benzinmotoren.

Tabelle 1-3 zeigt allerdings auch ein großes Problem des Dieselmotors. Durch die Zusammensetzung des Kraftstoffs und die Art der Verbrennung (Selbstzündung des Luft/Kraftstoff-Gemisches durch Druckerhöhung) wird die Ruß- und Stickoxid-Bildung gefördert. Da der Dieselmotor mit Luftüberschuss arbeiten muss, entfällt die Möglichkeit der Schadstoffentfernung durch das Fahren des Motors im sogenannten Lambda-Fenster (siehe Kapitel 2.1) wie bei dem 3-Wege-Katalysator.

Einleitung

Die immer weiter sinkenden Grenzwerte für den Schadstoffausstoß von Fahrzeugen mit Verbrennungsmaschinen machen eine kontinuierliche Entwicklung von Katalysatoren unerlässlich. Seit Einführung der Euro 1-Norm 1992 wurden zum Beispiel die Grenzen für die CO-Emissionen bis zur Euro 4-Norm im Jahre 2005 auf weniger als ¼ gesenkt (Tabelle 1-4).

Tabelle 1-4 EU-Emissionsgrenzwerte für Pkw unter 2,5 t in g/km. [17]

Abgasnorm	Datum	CO	HC	HC+NO _x	NO _x	PM
Diesel						
Euro 1	07.1992	2,72 (3,16)	-	0,97 (1,13)	-	0,14 (0,18)
Euro 2, IDI ¹⁾	01.1996	1,0	-	0,7	-	0,08
Euro 2, DI ²⁾	01.1996	1,0	-	0,9	-	0,10
Euro 3	01.2000	0,64	-	0,56	0,50	0,05
Euro 4	01.2005	0,50	-	0,30	0,25	0,025
Euro 5	09.2009	0,50	-	0,23	0,18	0,005
Euro 6	09.2014	0,50	-	0,17	0,08	0,005
Benzin						
Euro 1	07.1992	2,72 (3,16)	-	0,97 (1,13)	-	-
Euro 2	01.1996	2,2	-	0,5	-	-
Euro 3	01.2000	2,3	0,20	-	0,15	-
Euro 4	01.2005	1,0	0,10	-	0,08	-
Euro 5	09.2009	1,0	0,10	-	0,06	0,005
Euro 6	09.2014	1,0	0,10	-	0,06	0,005

1) ‚indirect injection‘, Diesel/Luft-Gemisch wird zuerst in eine Vorkammer injiziert; 2) ‚direct injection‘, Diesel/Luft-Gemisch wird direkt in die Brennkammer injiziert.

Zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit eines Katalysators stehen dem Katalytiker mehrere Kriterien zur Verfügung. Neben Aktivität und Selektivität sind Standzeit (somit auch die Desaktivierung) und Preis als wesentliche Kriterien zu nennen.

Ein für die Abgaskatalyse wichtiges Leistungsmerkmal ist die so genannte Light-Off-Temperatur (LOT). Dieses Aktivitätsmaß bezeichnet die Temperatur, bei der die Konzentration einer im Abgas vorhandenen Komponente um 50 % reduziert wird. Meist bezieht sich die Light-Off-Temperatur auf die Temperatur, bei der 50 % des im Abgas vorhandenen CO umgesetzt werden. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt neben der Entwicklung einer Apparatur zur **direkten** Bestimmung der Light-Off-Temperaturen (LOTs) und Light-Off-Kurven (LOK, Konzentrationsverlauf der Schadstoffe während der Aufheizphase) von pulverförmigen Abgaskatalysator-Proben in der Untersuchung des Einflusses verschiedener Parameter wie zum Beispiel der Katalysatorpräparation auf die Umsatzaktivität der in Tabelle 1-4 aufgeführten Schadstoffe.

In der Praxis werden die LOT und LOK pulverförmiger Proben durch das Messen des Umsatzes der Abgaskomponenten bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt und der Konzentrationsverlauf der Schadstoffe aufgezeichnet.

Die direkte Bestimmung der LOK findet in der Regel durch das Testen der auf Monolithstrukturen aufgetragenen Aktivkomponenten im Abgasstrang von Fahrzeugen oder in so genannten Motortestständen statt. Hierzu sind jedoch Testfahrten mit einem Pkw

beziehungsweise ein komplexer apparativer Versuchsaufbau, die Präparation eines Washcoats und die Beschichtung eines Monolithen notwendig.

Wünschenswert ist eine Möglichkeit, die LOK pulverförmiger Katalysatorproben direkt und ohne die Notwendigkeit der Präparation eines Monolithen zu bestimmen. Für eine Austestung pulverförmiger Katalysatorproben könnte so auch die notwendige Probenmenge verkleinert werden.

Durch eine möglichst geringe Probenmenge können Reaktoren im Labormaßstab entwickelt werden, die zudem Aufheizrampen ermöglichen, die den realen Bedingungen im Abgassystem eines Kfz ähneln.

Durch rasches Abkühlen ist es außerdem möglich, über Nacht mehrere Aufheizrampen zu fahren und somit eine eventuelle Desaktivierung und Änderungen im Verlauf der LOK der Katalysatorproben zu beobachten.

2 Stand von Wissenschaft und Technik

Nicht erst seit der in den letzten Monaten auch in der breiten Öffentlichkeit erwachten Diskussion über den seit Jahren stattfindenden Klimawandel nimmt die Autoabgaskatalyse einen wichtigen Stellenwert in der Literatur ein. Der Trend zu immer sparsameren Motoren aufgrund der knapper werdenden Ölreserven und dem schleppenden Ausbau der Versorgung mit Kraftstoffen aus nachwachsenden Rohstoffen sowie die Erschließung neuer Märkte machen eine fortlaufende Entwicklung auf dem Gebiet der Autoabgaskatalyse unumgänglich.

In der Übersicht werden zunächst die allgemein bei einem Automobil auftretenden Schadstoffe und deren Entfernung durch den so genannten 3-Wege-Katalysator [TWC(s), „three way catalyst(s)“] vorgestellt.

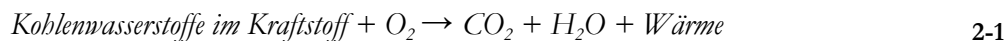
Anschließend erfolgen Erläuterungen speziell über die Dieselaugaskatalyse und die dort, zum Teil auch bei den so genannten Mager-Mix-Motoren, auftretenden Probleme. Es wird erklärt, warum die schon etablierten TWCs für Diesel- beziehungsweise Mager-Mix-Motoren nicht geeignet sind. Im Folgenden werden die für die Arbeit interessanten Reaktionen wie CO-, Propan- und NO-Oxidation vorgestellt.

Das letzte Unterkapitel gibt schließlich Auskunft über die während der Arbeit verwendeten Katalysatoren mit Platin und Gold als Aktivkomponenten. Hier wird auf den Einfluss der Präparationsparameter auf die katalytische Aktivität der Katalysatoren eingegangen.

In die Analyse der wissenschaftlichen Literatur wird abschließend die Patentsituation mit einbezogen.

2.1 Abgasnachbehandlung

Im Idealfall sollte bei der stöchiometrischen Verbrennung eines Luft/Kraftstoffgemisches nur CO₂, Wasser und Wärme entstehen (2-1). Dieser Idealfall ist jedoch beim Betrieb eines Kfz so gut wie nie anzutreffen.



Durch unvollständige Verbrennung entsteht stets Kohlenmonoxid und unverbrannte Kohlenwasserstoffe sowie Ruß bleiben zurück. Durch hohe Temperaturen während der Verbrennung innerhalb des Motors bilden sich mit dem Luftstickstoff Stickoxide (siehe dazu Abschnitt Stickoxide und Ozon ab Seite 8).

Bei Temperaturen um 1000 °C und dem Vorhandensein von Ruß wird vermehrt CO gebildet (siehe zum Beispiel Boudouard-Gleichgewicht [18]). Für einen Benzinmotor ergeben sich je nach Betriebsart Emissionen von 0,1 bis 6 Vol. % CO, 500 bis 5000 ppm Kohlenwasserstoffe und 100 bis 4000 ppm Stickoxide (siehe auch Tabelle 1-3, S. 3).

Kohlenmonoxid

So nützlich CO bei der Herstellung von Methanol aus Synthesegas an CuO/ZnO-Katalysatoren, bei der Herstellung von Benzin durch Fischer-Tropsch-Synthese, bei der Gewinnung von reinsten Metallen über Carbonyl-Komplexe und bei vielen anderen Synthesen ist, so schädlich ist es für den Menschen. Die Giftwirkung des CO (MAK-Wert 33 mg/m³ = 30 ppm [18]) beruht hauptsächlich auf der Störung des Atmungsprozesses. In der Lunge bindet das Hämoglobin der Erythrozyten den eingeatmeten Luftsauerstoff zu Disauerstoff-Hämoglobin („Oxyhämoglobin“) und gibt ihn an den Stellen mit geringerem Sauerstoffpartialdruck wieder frei. Befindet sich CO in der Atemluft, so wird nicht der Sauerstoff, sondern das CO vom Hämoglobin gebunden, da dessen Affinität zu CO etwa 300-mal größer ist. Dementsprechend ist CO in der Lage, aus dem O₂-Hämoglobin den Sauerstoff unter Bildung von Kohlenmonoxid-Hämoglobin („Carboxyhämoglobin“) zu verdrängen [18].

Kohlenwasserstoffe

In den Kraftstoffen von Verbrennungsmotoren liegen kettenförmige, gesättigte und ungesättigte, sowie ringförmige, aromatische Kohlenwasserstoffe vor. Aliphatische Kohlenwasserstoffe sind in der Regel nicht beziehungsweise gering toxisch (MAK-Werte im Bereich von 50 bis 1000 ppm). Parafine sind nahezu geruchlos, reizen aber die Schleimhäute und besitzen leicht narkotisierende Wirkung. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie die Olefine oder Acetylene riechen leicht süßlich und führen ebenfalls zu Reizungen der Schleimhäute.

Ein bedeutendes Problem stellen die aromatischen Kohlenwasserstoffe dar, wie beispielsweise Benzol, das als Karzinogen eingestuft wird. Ein großes Gefährdungspotential geht auch von den, vor allem durch Kraftstoffe, in die Umwelt gebrachten, polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK beziehungsweise PAH) aus, von denen einige ebenfalls karzinogene und auch mutagene Eigenschaften besitzen [18,19].

Unverbrannte Kohlenwasserstoffe der Kraftfahrzeugabgase sind auch für den Photosmog und die Bildung von Ozon in Großstädten bei Inversionswetterlagen mitverantwortlich („Los Angeles-Smog“, zur Bildung siehe Abbildung 2-1 und Gleichung 2-5). Als Referenzsubstanz für Kohlenwasserstoffe im Abgas dient in dieser Arbeit Propan. Dieses ist aufgrund fehlender ungesättigter Doppelbindungen sehr viel schwerer zu oxidieren als das in vielen Testapparaturen als Kohlenwasserstoffreferenz verwendete Propen (siehe auch Kapitel 2.5).

Stickoxide und Ozon

Unter Stickoxiden versteht man Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff („NO_x“). Große Mengen an NO werden im Verbrennungsraum von Motoren gebildet, das somit den Hauptanteil an den NO_x-Emissionen ausmacht (90 %). NO kann als so genanntes thermisches NO_x direkt aus Sauerstoff und Stickstoff nach dem Zeldovich-Mechanismus (siehe Gleichungen 2-2 bis 2-4) aus dem verbrennenden Kraftstoff im Motorzylinder (siehe Abbildung 2-1) entstehen.



Die Stickoxide stellen Komponenten des so genannten photochemischen Smogs dar, der während windarmer Schönwetterperioden in Ballungsgebieten mit hohem Fahrzeugaufkommen, also hohem NO-Ausstoß, entsteht (siehe auch Abbildung 2-2).

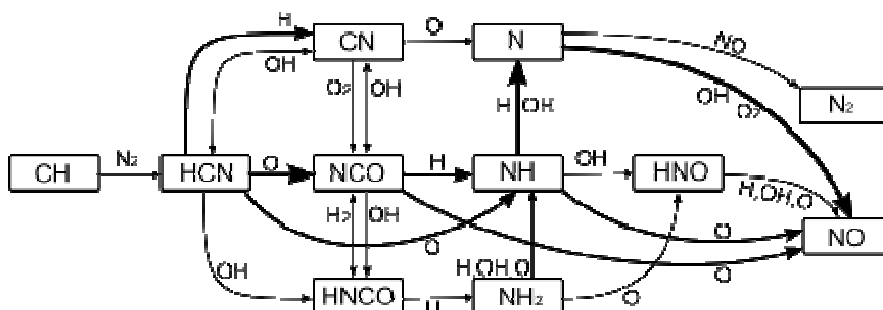


Abbildung 2-1 Entstehung von NO aus Kraftstoffen. [16]

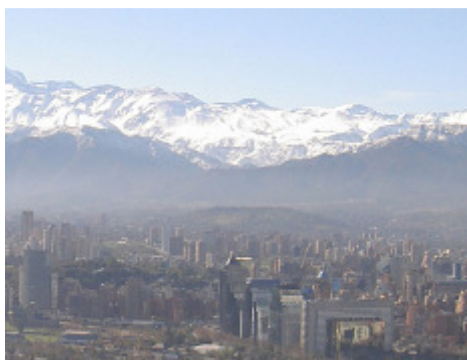
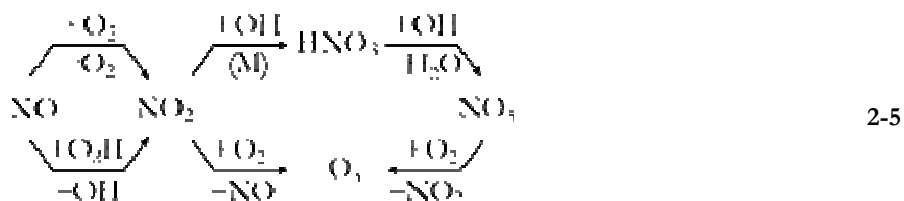


Abbildung 2-2 Santiago de Chile im Winter 2003, links 1h nach starkem Regenfall, rechts 30h nach den Niederschlägen. [20]

NO_2 bewirkt dann eine Bildung von Ozon und Peroxyacylnitraten, die typische Atemgifte des Smog darstellen (2-5).

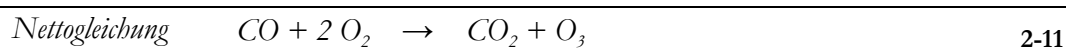
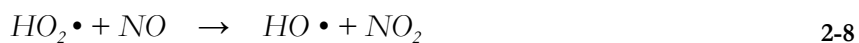


Versuche mit „Smog-Kammern“ zeigen, dass ohne Kohlenwasserstoffe kein Ozon gebildet wird; hier werden die Reaktionswege ausgehend vom CO gezeigt, die entsprechenden Mechanismen gelten aber auch für Kohlenwasserstoffe. Bei Smog-Kammern handelt es sich um große, geschlossene Behälter, in denen durch Sonnenlicht oder Lichtbogenlampen Atmosphäregase oxidiert werden können [21].

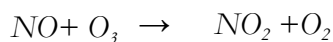
Die Kohlenwasserstoffe entstammen in den Städten zum größten Teil aus den Automobilen. Durch natürliche Vorgänge in der Troposphäre (vom Erdboden bis in ~8 km Höhe) bilden sich Hydroxyl- und schließlich Peroxy-Radikale (2-6, 2-7).



Die Peroxy-Radikale reagieren mit NO zu NO_2 , NO_2 wird wiederum durch Sonnenlicht gespalten und ergibt somit den für die Bildung von Ozon benötigten atomaren Sauerstoff (2-8 bis 2-11).



In die oberen Atmosphärenschichten gelangtes NO kann die vor UV-Strahlung schützende Ozonschicht schädigen (2-12).



2-12

Im menschlichen Organismus ist NO in der Lage, das zweiwertige Eisen des Hämoglobins zu dreiwertigem zu oxidieren. Hierdurch entsteht eine potentiell toxische Wirkung, da somit das Hämoglobin nicht mehr in der Lage ist, Sauerstoff zu binden und zu transportieren.

Eine längere Einwirkung von 1 ppm NO₂ kann zu Reizungen der Atemwege führen und schließlich ein Lungenödem verursachen, das schlimmstenfalls ein totales Lungenversagen bewirken kann [22].

Weitere Schadstoffe

Zu den weiteren Schadstoffen der Kfz-Abgase gehören neben Schwefeldioxid, Metallabrieb aus dem Motor und verbrannten Schmierstoffen der vor allem beim Dieselmotor auftretende Ruß.

Dem Problem der Bildung von schwefliger Säure aus im Abgas vorhandenem SO₂ wird durch die immer weiter gehende Verringerung des Schwefelanteils in den Kraftstoffen entgegengewirkt. SO₂ in Kombination mit Partikelemissionen aus Autoabgasen und Industrieanlagen sorgte in der Vergangenheit für das Auftreten von so genanntem Winter- beziehungsweise saurem Smog („London-Smog“) [16, 19].

Seit dem 1. Januar 2003 sind in der Bundesrepublik Deutschland auch sogenannte „schwefelfreie“ (< 10 ppm Schwefel) Kraftstoffe flächendeckend verfügbar. Die schlechteren Schmier-eigenschaften des schwefelfreien Diesels werden durch Beimischungen von Biodiesel wieder ausgeglichen. Nicht zu unterschätzen ist auch die Rolle des Schwefels als Katalysatorgift (siehe Abschnitt 2.5, ab S. 33).

Dem Ruß wird mittlerweile die größere Aufmerksamkeit geschenkt, da durch die immer besser werdende Kraftstoffnachbehandlung der Schwefelanteil in Benzin und Diesel immer weiter sinkt.

Tabelle 2-1 Anforderungen an Kraftstoffe laut Umweltbundesamt. [17]

		1999	2000	2005
Benzin				
max. Gehalt an	Benzol [Vol. %]	5	1	
	Aromaten [Vol. %]	-	42	35
	Schwefel [Gew. %]	0,05	0,015	0,005
	Olefine	-	18	
Diesel				
max. Gehalt an	Schwefel [Gew. %]	0,05	0,035	0,005
	Cetanzahl	49	51	
	Dichte [g/L]	860	845	
	Polyaromaten [Gew. %]	-	11	

Trotz Sauerstoffüberschuss beim Betrieb des Dieselmotors wird Ruß erzeugt. Bei den hohen Arbeitsdrücken (bis zu 55 bar) und Temperaturen (bis zu 900 °C) im Dieselmotor werden die langkettigen Kohlenwasserstoff-Moleküle gecrackt, wobei Ruß entsteht; dieser ist nicht so leicht entflammbar und wird ausgestoßen.

Eine weitere Ursache für die Bildung von Ruß während der Verbrennung ist das Boudouard-Gleichgewicht (2-13). Bei hohem Druck verschiebt sich das Gleichgewicht durch die Molzahländerung der Gase nach links, die Temperaturerhöhung spielt dagegen eine untergeordnete Rolle.



Gut eingestellte Dieselmotoren stoßen daher ein Minimum an Kohlenmonoxid aus, die Entstehung von Ruß lässt sich aber kaum vermeiden. Man spricht hier vom so genannten „Partikel-NO_x Trade-Off“. Die Rußbildung lässt sich bei hohen Verbrennungstemperaturen im Motor unterbinden, jedoch steigt mit höher werdenden Temperaturen im Motorraum der Ausstoß an NO_x (vgl. Abbildung 2-3) [23,24,25,26].

Der Ruß selbst besteht nicht nur aus fein verteiltem Kohlenstoff, in ihm sind auch anorganische Oxide, Sulfate, Feststoffe (z. B. Metallabrieb), sowie schwerflüchtige aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe zu finden. Aufgrund der Zusammensetzung geht vom Ruß eine kanzerogene Wirkung aus; auch hat er einen Einfluss auf die Aktivität der sich im Abgasstrom befindenden Katalysatoren.

Versuche, die Menge an Ruß durch Änderungen in den Motoren herbeizuführen, zeigten zwar eine Verringerung der Gesamtmenge an Ruß, die aber weiterhin entstehenden Rußpartikel wurden jedoch immer kleiner und somit noch besser lungengängig.

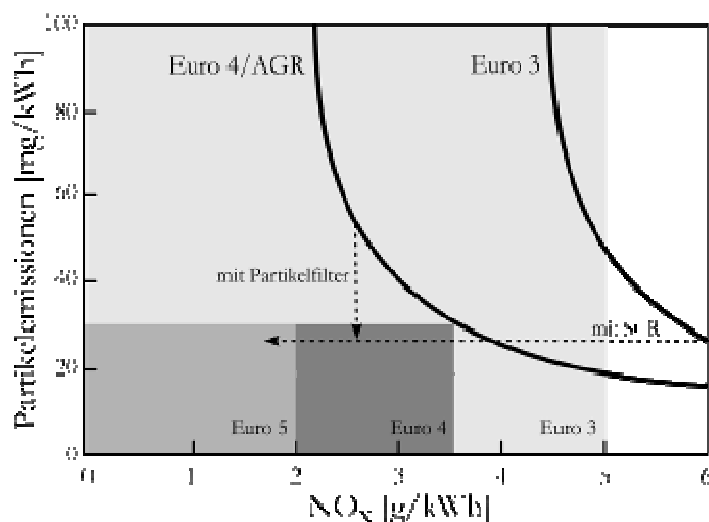


Abbildung 2-3 „Partikel-NO_x Trade-Off“; AGR=Abgasrückführung, SCR=selective catalytic reduction. Eine die Euro 3-Norm eingehaltene Abgasanlage könnte durch einen passenden SCR-Katalysator die Euro 4- und Euro 5-Norm erfüllen. [23]

Um die Euro 5-Norm zu erfüllen ist nach dem jetzigen Stand der Technik der Einbau eines Partikelfilters und eines SCR-Katalysators unumgänglich (siehe Abbildung 2-3). Zum Erreichen der Euro 5-Abgasnorm wurde beispielsweise von Mercedes Benz die BlueTec-Technologie auf Basis von „AdBlue“ (32,5 %-ige Harnstofflösung, siehe Kapitel 2.4) eingeführt.

2.2 Grundlagen der Kraftstoffverbrennung

Die Zusammensetzung des Abgases eines Motors hängt, wie in Kapitel 2.1 schon erwähnt, von seinem Betriebszustand ab. Die Arbeitsbereiche von Benzinmotoren können in drei Betriebszustände unterteilt werden: fett, stöchiometrisch und mager. Die Kennzahl für den Betriebszustand eines Benzinmotors ist der so genannte Lambda-Wert (λ , siehe Gleichung 2-14). Als Lambda-Wert bezeichnet man das Verhältnis der tatsächlich in den Motorraum gelangenden Menge Sauerstoff zu der für eine vollständige Verbrennung benötigten Menge an Sauerstoff.

$$\lambda = \frac{\text{zugeführte Luftmenge}}{\text{theoretischer Luftbedarf}} \quad 2-14$$

Der Bereich, in dem die höchsten Umsatzgrade für CO, HC und NO erreicht werden, wird als „ λ -Fenster“ bezeichnet (siehe Abbildung 2-4).

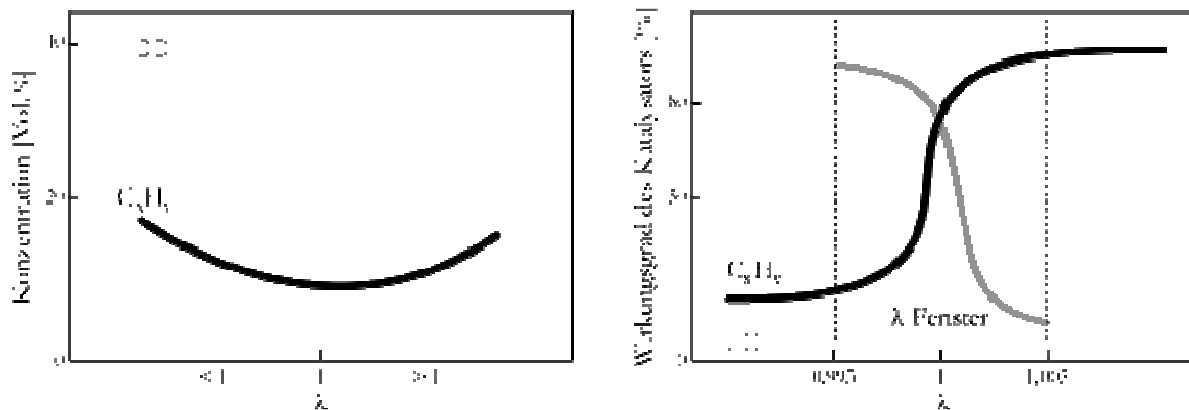


Abbildung 2-4 links: Anteil der Schadstoffe im Abgas eines Ottomotors; rechts: λ -Fenster und Abhängigkeit des Wirkungsgrades des Katalysators vom λ -Wert.

Man unterscheidet zwischen:

- $\lambda < 1$, „fettes“ Gemisch: In den Motor gelangt weniger Luft als für eine vollständige Verbrennung des Kraftstoffes notwendig ist. Die Temperaturen im Inneren des Motors sind geringer, die Abgastemperaturen ebenfalls. Dadurch wird weniger NO gebildet (siehe 2-2, Seite 8), die Menge an nicht umgesetztem CO und Kohlenwasserstoffen steigt jedoch.
- $\lambda = 1$, stöchiometrisches Gemisch: In den Motor gelangt genau so viel Luft wie notwendig ist, um den gesamten Kraftstoff zu verbrennen. Um diesen Wert herum liegt das so genannte λ -Fenster. Hier ist eine komplette Umsetzung aller Schadstoffe möglich. Für Benzinmotoren liegt das ideale Luft/Kraftstoffverhältnis bei $(14,5-14,7)/1$.
- $\lambda > 1$, „mageres“ Gemisch: In diesem Fall gelangt mehr Sauerstoff in den Motor als für eine vollständige Verbrennung notwendig ist. In diesem Bereich arbeiten Dieselmotoren. Benzinmotoren, die mit einer solchen Mischung betrieben werden heißen „Mager-Mix-

Motoren“. Hier wird zwar der komplette Kraftstoff verbrannt, durch die daraus resultierenden Temperaturen erreicht der NO-Ausstoß jedoch ein Maximum.

Der Motor sollte also in einem engen Bereich von $\lambda = 1 \pm 0,05$ betrieben werden, damit alle Schadstoffe aus dem Abgas entfernt werden können. Um diesen Zustand zu gewährleisten ist es notwendig, jederzeit die genaue Sauerstoffkonzentration vor und hinter dem Katalysator zu kennen. Die Sauerstoffkonzentration im Abgasstrom wird mit Hilfe von λ -Sonden (Position der Sonden im Abgasstrom: siehe Abbildung 2-6, links) gemessen.

Eine Lambda-Sonde besteht im Wesentlichen aus einer auf beiden Seiten mit Platinelektroden belegten, Yttrium dotierten Zirkoniumdioxid-Keramik (siehe Abbildung 2-5). Diese Keramik wird bei Temperaturen über 300 °C für negative Sauerstoff-Ionen leitend. Der Konzentrationsunterschied erzeugt eine Ionendiffusion zum Abgas. Sauerstoff kann als doppelt negativ geladene Ionen durch die Keramik durchtreten. Die zur Ionisierung der Sauerstoff-Atome erforderlichen Elektronen werden von den elektronisch leitfähigen Elektroden geliefert. Dadurch lässt sich zwischen den innen und außen angebrachten Platin-Elektroden eine elektrische Spannung abnehmen, die SONDENSPIGUNG (siehe Abbildung 2-5).

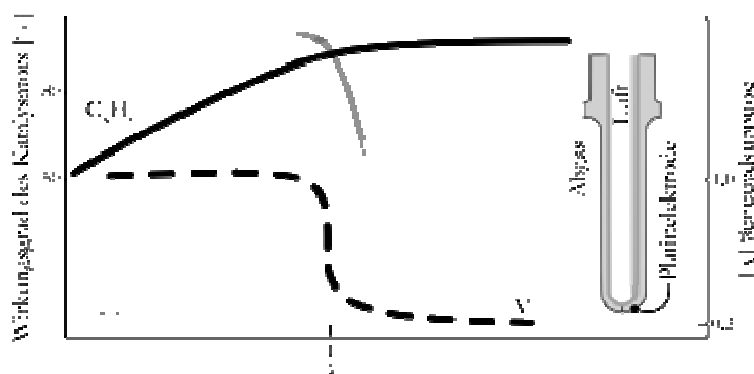


Abbildung 2-5 Signal der Lambda-Sonde in Abhängigkeit der Kraftstoffzusammensetzung.

Diese wird über die Verkabelung an das Motorsteuergerät weitergeleitet. Sie liegt bei $\lambda > 1$ (mageres Gemisch, zuviel Luft) zwischen 0 und 150 mV, bei $\lambda < 1$ (fettes Gemisch, zuviel Kraftstoff) zwischen 800 und 1000 mV. Die Spannung wird dabei durch die Nernst-Gleichung beschrieben. In einem sehr schmalen Übergangsbereich um $\lambda=1$, dem sogenannten λ -Fenster, ist die Kennlinie extrem steil. Die Spannung ändert sich dort fast sprunghaft in Abhängigkeit vom Luft/Kraftstoffverhältniss.

Durch dieses steile Ansprechverhalten schwankt die Regelung um $\lambda = 1$; somit ergibt sich der in Abbildung 2-6 rechts dargestellte wechselhafte Verlauf der Konzentration des Luft/Kraftstoffgemisches.

Durch Verbesserungen in der Sondenansprechzeit und der Mess- und Regeltechnik ist es gelungen, die Regelung des λ -Fensters in immer kleineren Bereichen zu ermöglichen (Abbildung 2-6).

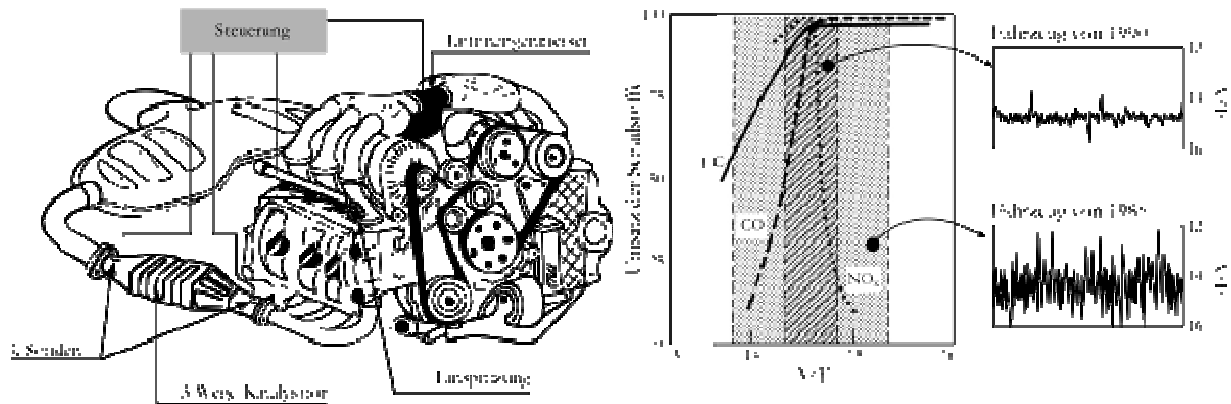
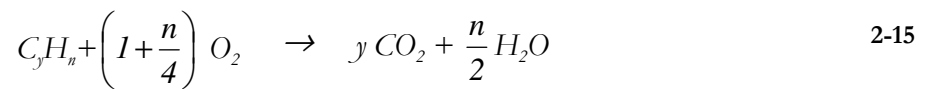


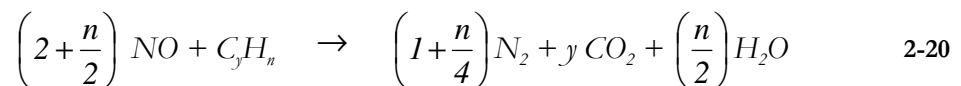
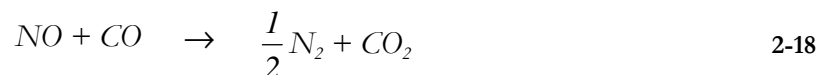
Abbildung 2-6 links: Position der Lambda-Sonden im Kfz; rechts: Vergleich zwischen alter und neuer Motorsteuerung. [14]

Um alle Schadstoffe aus dem Abgasstrom zu entfernen, muss der Katalysator im stöchiometrischen Bereich folgende Reaktionen durchführen:

Oxidation von CO und Kohlenwasserstoffen zu CO₂ und Wasser



Reduktion von NO/NO₂ zu N₂:



2.3 3-Wege-Katalysatoren

Im folgenden Kapitel wird auf die Entwicklung der 3-Wege-Katalysatoren seit deren Einführung in den 70er Jahren des 20. Jahrhunderts bis zu den heute verwendeten Systemen eingegangen.

3-Wege-Katalysatoren der 1. Generation

Die erste Generation von Autoabgaskatalysatoren wurde zwischen 1976 und 1979 in Neuwagen eingebaut. Die damals geforderten NO_x-Grenzwerte konnten noch mit einer Abgasrückführung

eingehalten werden. Zur weiteren Verringerung der NO-Konzentration wurden die Motoren knapp unter dem stöchiometrischen Fenster im fetten Bereich betrieben. Um die in diesem Betriebszustand größere Menge an CO und Kohlenwasserstoffen zu zersetzen wurde dem Abgasstrom noch vor dem Katalysator Frischluft zugeführt. Als Katalysator selbst wurden Platin und Palladium im Verhältnis 2,5:1 und 5:1 auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ eingesetzt.

Da die Grenzwerte für den Schwefelgehalt von Kraftstoff noch bis zu 500 mg Schwefel in 1 kg Kraftstoff zuließen und organische Bleiverbindungen als Antiklopffmittel Verwendung fanden, wurden starke Desaktivierungseffekte beobachtet.

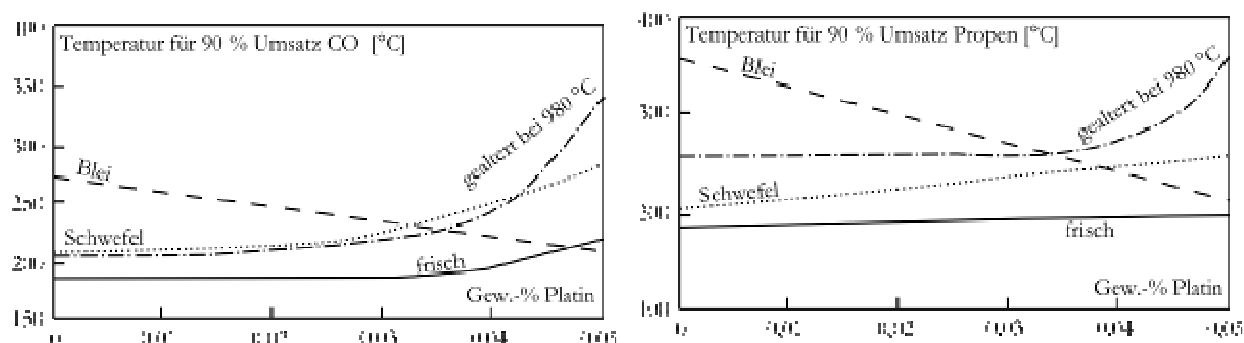


Abbildung 2-7 Temperatur für 90 % CO-Umsatz (links) und 90 % Propen-Umsatz (rechts) an frischen, vergifteten und gealterten Pt/Pd-Katalysatoren bei einer Raumgeschwindigkeit von 15.000 VVh⁻¹ und 1 bar Umgebungsdruck. [27]

Katalysatoren mit einem größeren Anteil an Pd zeigten eine stärkere Resistenz gegen eine Vergiftung mit Schwefel und Alterung bei über 900 °C; Katalysatoren mit einem größeren Anteil an Pt zeigten sich resistenter gegen Blei und wiesen allgemein eine etwas größere Aktivität bei der Umsetzung von CO auf (siehe Abbildung 2-7).

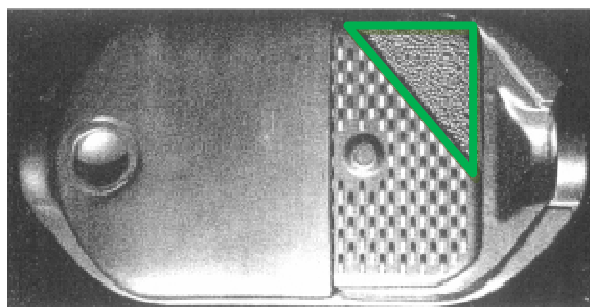


Abbildung 2-8 Katalysator auf Basis einer Schüttung aus Al_2O_3 -Kugeln. [28]



Abbildung 2-9 Katalysator auf Basis eines Metall-Monolithen. [29]

Die ersten Katalysatoren bestanden aus Katalysatorschüttungen mit einfachen, runden Aluminiumoxidkugeln (siehe Abbildung 2-8). Mit dieser Schüttung einher ging jedoch auch ein Leistungsverlust des Motors durch den entstehenden Druckverlust. Durch Erschütterungen während der Fahrt wurden die Kugeln im Laufe der Zeit zerstört.

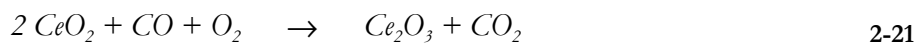
Jedoch wurden schon damals Stabilisatoren wie zum Beispiel CeO_2 und La_2O_3 eingesetzt, um dem Sintern und dem Verlust der BET-Oberfläche des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ entgegenzuwirken und die Umwandlung des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu unterbinden (siehe hierzu auch Seite 18).

Im Verlauf der weiteren Katalysatorentwicklung fand ein Übergang von auf Schüttgut zu auf Monolithen fixierten Abgaskatalysatoren statt (siehe Abbildung 2-9). Diese sorgten für einen geringeren Staudruck und konnten je nach Platzangebot auch vertikal oder schräg eingebaut werden.

3-Wege-Katalysatoren der 2. Generation

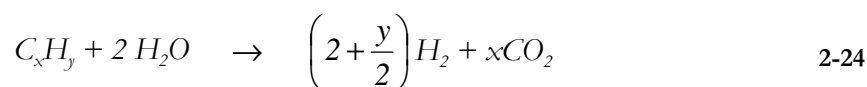
Nach Etablierung der ersten Katalysatoren zur Reduzierung der CO- und Kohlenwasserstoffemissionen rückte die Reduzierung der Stickoxide in den Fokus der Forschung [30]. Es war bekannt, dass man im Lambda-Fenster die Schadstoffe effektiv entfernen kann, es fehlte aber an der passenden Mess- und Regeltechnik, um diesen schmalen Bereich einhalten zu können.

Mit der Einführung der Lambda-Sonden auf ZrO_2 -Basis war es möglich, die Motoren im benötigten Bereich zu steuern, und die ersten echten 3-Wege-Katalysatoren wurden entwickelt; diese benötigten im Gegensatz zu den Katalysatoren der 1. Generation keine zusätzliche Luftzufuhr mehr, um die geforderten Grenzwerte zu erreichen. Die für diese Katalysatoren hauptsächlich verwendeten Aktivkomponenten waren Platin und Rhodium, wobei Rhodium die Reduktion des NO_x übernahm.

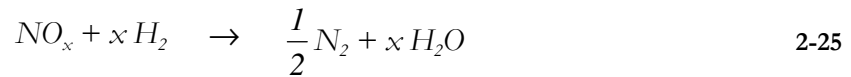


Zur Pufferung der durch die Regelung des Luft/Kraftstoffverhältnisses auftretenden Schwankungen (siehe Abbildung 2-6) wurde den Katalysatoren eine Sauerstoffspeicherkomponente (CeO_2) hinzugefügt. Unter fetten Bedingungen (2-21) wurde CeO_2 unter Abgabe von Sauerstoff zu Ce_2O_3 reduziert und unter mageren Bedingungen (2-22) wieder zu CeO_2 reoxidiert.

Ein weiterer Vorteil von CeO_2 ist seine Eigenschaft, bei Anwesenheit von CO und Kohlenwasserstoffen die Water-Gas-Shift-Reaktion zu katalysieren [31]:



Der so gebildete Wasserstoff reduziert schließlich NO_x zu N_2 :



3-Wege-Katalysatoren der 3. Generation

Im Laufe der Zeit wurde die Kraftstoffeffizienz immer wichtiger, die Leistungsfähigkeit der Fahrzeuge stieg aber gleichzeitig weiter an. Somit stieg auch die thermische Belastung der Katalysatoren. Insbesondere Rhodium zeigt bei Temperaturen über 800 °C starke Wechselwirkungen mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ unter Bildung eines Aluminates [32]. Dieser Vorgang ist unter fetten (reduzierenden) Bedingungen jedoch nur teilweise reversibel.

Der genaue Mechanismus der starken Wechselwirkung von Rhodium mit Alumina ist jedoch noch unklar. Einige Gruppen berichten von der Diffusion des Rhodiums in das Aluminiumoxid [33, 34, 35], der Bedeckung eines Teils des Rhodiums durch Alumina [36] oder der Bildung einer stabileren Oxidphase (RhO_2) auf der Oberfläche des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Es zeigte sich, dass Rhodium unter mageren Bedingungen auch mit Cer wechselwirkt und somit die Aktivität beider Komponenten (also die CO- und NO-Reduktion des Rh und die O_2 -Speicherfähigkeit des Ceroxids) reduziert; daher ging man daher dazu über, Cer mit Zirkoniumoxid zu stabilisieren und getrennt von Rhodium auf den Träger aufzubringen.

3-Wege-Katalysatoren der 4. Generation

Mitte der 1990er wurden Platin und Rhodium durch das damals günstigere Palladium ersetzt. Durch Optimierung der Stabilisierung mit Cer erreichten die Katalysatoren das gleiche Aktivitätsniveau wie die Platin/Rhodium-Katalysatoren.

Gegen Ende des 20. Jahrhunderts stiegen die Preise für Palladium allerdings so stark an, dass Palladium nach und nach wieder durch Platin ersetzt wurde.

3-Wege-Katalysatoren heute

Die heute verwendeten 3-Wege-Katalysatoren zeichnen sich durch folgende Merkmale aus:

- Aktivkomponente (Platin, Palladium und Rhodium je nach Anwendung in unterschiedlichen Zusammensetzungen),
- Sauerstoffspeicherkomponente (in der Regel Ceroxid mit Zirkoniumoxid als Stabilisator),
- mit mehreren Elementen dotiertes und stabilisiertes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,
- Wabenkörper mit einem geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (hier werden vornehmlich Cordierit [$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$] und Siliziumcarbid (SiC) verwendet [18]);
- schichtweise aufgetragene Aktivkomponenten und Trägeroxide.

Ein noch heute schwerwiegendes Problem sind die im TWC auftretenden hohen Temperaturen von 1000 °C und mehr unter Volllast. Die standardmäßig eingesetzten Monolithstrukturen auf Cordierit-Basis zur Immobilisierung der Katalysatoren können mittlerweile, insbesondere bei motornahen Anwendungen, durch Metallstrukturen (siehe Abbildung 2-10) ersetzt werden. Hier ist die Temperatur des Abgases noch kein Problem. Diese Metallstrukturen können durch äußere Aufbauten auch schnell aufgeheizt werden (siehe Abbildung 2-11).



Abbildung 2-10 Metallstruktur. [37]



Abbildung 2-11 beheizbare Metallstruktur. [37]

Probleme treten auch beim Trägermaterial selbst auf. In der Regel wird aufgrund der großen spezifischen Oberfläche γ -Al₂O₃ verwendet. Dieses wandelt sich jedoch bei Temperaturen um 1000 °C durch Wasserabspaltung und Reorganisation der Kristallstruktur in das weniger poröse, kristalline α -Al₂O₃ (Korund) um. Damit einher geht auch eine Verringerung der BET-Oberfläche von über 150 m²/g auf ~50 m²/g [16].

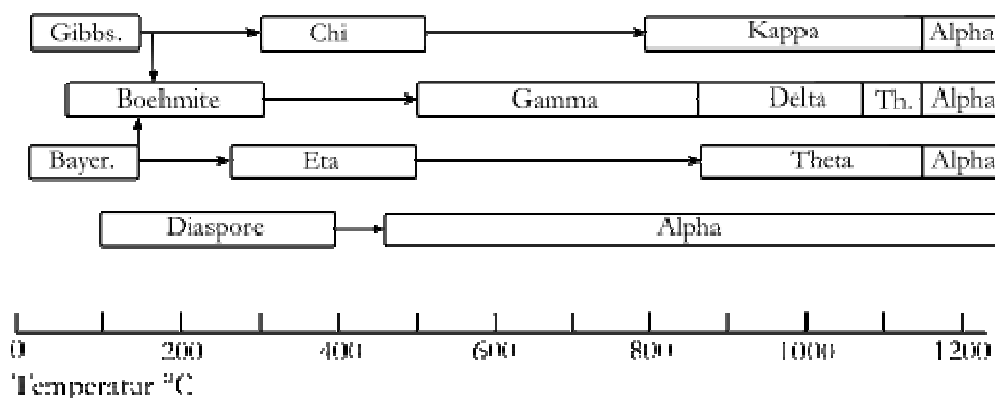


Abbildung 2-12 Thermische Umwandlung verschiedener Modifikationen von Aluminiumoxiden. [16]

Je nach Reaktionsatmosphäre und Heizrampe können diese strukturellen Veränderungen auch bei niedrigeren Temperaturen auftreten. Auch das während des Betriebs entstehende Wasser wirkt

sich nachteilig auf die Porenstruktur des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ aus. Die spezifische Oberfläche und die Dispersität der Aktivkomponenten nehmen ab, durch den Zusammenbruch der Porenstruktur werden Aktivzentren dem Reaktionsmedium entzogen.

Die Präparation von Aluminiumoxiden erfolgt in der Regel durch Fällern verschiedener kristalliner Aluminiumhydrate aus basischen oder sauren Lösungen. Aluminiumoxid ist ein amphoterer Oxid, welches bei einem pH-Wert über 12 und unter 6 löslich ist. Je nach pH-Wert entstehen somit beim Fällern unterschiedlich hydratisierte Aluminiumoxid-Spezies, die durch Kalzinieren bei entsprechenden Temperaturen in die gewünschten Modifikationen überführt werden können. Bei pH-Werten von ~ 11 bildet sich beispielsweise eine Tri-Hydratspezies ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Bayerit), bei pH-Werten um 9 eine Mono-Hydratspezies ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Böhmit). Bei pH-Werten unter 6 besitzt das Fällungsprodukt keine weitreichende Kristallstruktur und ist somit amorph. Durch eine Wärmebehandlung bei 500 °C bilden sich Netzwerke von Al_2O_3 -Partikeln mit 20-50 Å Durchmesser. Zur Stabilisierung des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ werden neben Cer- und Zirkoniumoxid Lanthan, Barium und Strontium als Oxide eingesetzt. Zur Verminderung der Wechselwirkung des Rhodiums mit dem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wird dieses mittlerweile getrennt auf Ceroxid präpariert und je nach Anwendung auf oder unter den Washcoat mit Platin/Palladium- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ aufgetragen.

Katalysatoren für Mager-Mix-Motoren

Die zur Verfügung stehenden TWCs können nur in einem sehr schmalen Fenster um einen Lambda-Wert von ~ 1 die unerwünschten Schadstoffe umwandeln.

Ein Weg zur Reduzierung des Benzinverbrauchs und somit auch des CO_2 -Austosses sind Motoren, die mit einem mageren Kraftstoffgemisch betrieben werden ($\lambda > 1$). Durch den Betrieb im mageren Bereich fehlen dem TWC die reduzierenden Komponenten, um NO_x effektiv aus dem Abgasstrom zu entfernen (siehe Gleichungen Seite 14).

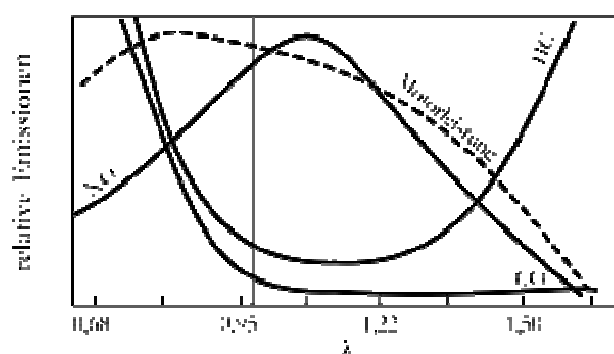


Abbildung 2-13 Emissionen eines Benzinmotors bei verschiedenen Luft/Kraftstoffverhältnissen. [14]

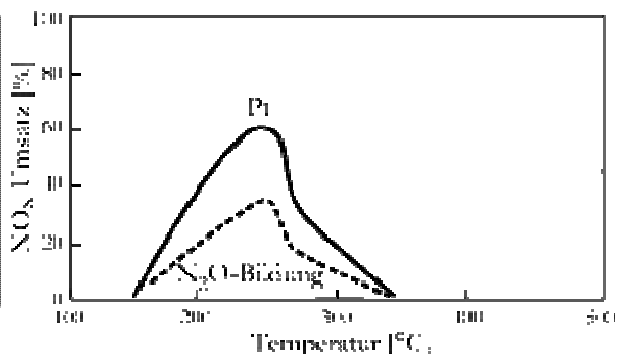
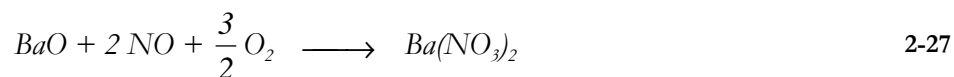


Abbildung 2-14 NO_x -Umsatz eines Mager-Mix-Katalysators. [45]

Erste Versuche mit Katalysatoren auf der Basis von ZSM-5 führten nicht zu dem erwünschten Erfolg. Wasser im Abgas zerstört die Zeolith-Strukturen, die Katalysatoren selbst arbeiten nur in

schmalen Temperaturfenstern (siehe auch Abbildung 2-14). Auch die Selektivität für spezielle Kohlenwasserstoffe ist mangelhaft. Propan zum Beispiel setzt NO_x bei 500 °C an einem Cu/ZSM-5-Katalysator ohne Probleme um, versagt aber bei niedrigen Temperaturen [45]. Im Gegensatz dazu reduziert Ethylen NO_x an Cu/ZSM-5-Katalysatoren bei Temperaturen um 180 °C [38].

Eine Möglichkeit zur Reduzierung des NO_x -Ausstoßes von Mager-Mix-Motoren sind die so genannten NO_x -Speicherkatalysatoren. Im mageren Betrieb wird das im Motor hauptsächlich gebildete NO am Oxidationskatalysator in NO_2 (2-26) umgewandelt und anschließend das NO_2 in einer Speicherkomponente wie BaO oder K_2CO_3 gefangen (2-27). Nach dem Aufbrauchen aller Speicherplätze wird der Motor kurzzeitig in einen fetten Betrieb gefahren, um die Speicherplätze wieder zu leeren (2-28). [92]



Ein Problem bei Speicherkatalysatoren ist die Vergiftung durch Schwefel. Alkalimetalle bilden mit SO_2 stabile Sulfate (siehe Gleichung 2-29), die auch während der fetten Betriebsphase nicht wieder abgebaut werden. Diese Desaktivierung kann nur durch die Bereitstellung eines schwefelfreien Kraftstoffes unterbunden werden.



Für weitere Wege der NO_x -Reduktion wird auf Kapitel 2.4 verwiesen.

2.4 Diesellabgasnachbehandlung

Mit dem Dieselmotor steht ein energieeffizienterer Motor als der Benzinmotor zur Verfügung. Durch die Betriebsweise des Motors mittels Sauerstoffüberschuss gibt es jedoch bei der Beseitigung der Schadstoffe ähnliche Probleme wie beim Mager-Mix-Motor.

Die Reduzierung von Kohlenmonoxid und der Kohlenwasserstoffe funktioniert mit den bis jetzt vorhandenen Systemen gut [39]. Im Hinblick auf eine weiter zu steigende Kraftstoffeffizienz und die daraus folgende immer weiter sinkende Abgastemperatur wird weiterhin an passenden Katalysatoren, zum Beispiel auf Zeolith-Basis [40,41], geforscht. Einen aktuellen Einblick in diese Entwicklung gibt *Twigg* [42]. Eine Methode ist das Speichern der Kohlenwasserstoffe während des Kaltstarts, um die Emissionen vom Start bis zum Zünden des Katalysators möglichst gering zu halten.

Ein Hauptproblem ist auch hier die Reduzierung der NO_x -Emissionen, gerade im Hinblick auf die vom Gesetzgeber immer strenger gesetzten Grenzwerte.

Übersichten zu den Möglichkeiten der NO_x -Verringerung finden sich in großer Anzahl auch in der Literatur. Während sich *Obuchi et al.* [43], *Parvulescu et al.* [44], *Pitchon et al.* [45], *Busca et al.* [46], *Liu et al.* [47] und *Twigg* [42] in ihren Publikationen den allgemeinen Möglichkeiten zur NO_x -Verringerung widmen, steht in den Artikeln von *Amiridis et al.* [48] und *Burch et al.* [49,50,51,52] vor allem das HC-SCR-Verfahren im Mittelpunkt.

Zur Verringerung der NO_x -Konzentration in sauerstoffreichen Abgasen gibt es wie oben schon erwähnt zwei Möglichkeiten. Durch eine Reduzierung der Verbrennungstemperatur im Motor und eine Optimierung der Verbrennung selbst ist es einerseits möglich, die Entstehung von NO zu minimieren.

Die zweite Möglichkeit besteht darin, das entstandene NO_x mit Hilfe von Katalysatoren zu N_2 zu reduzieren. Dafür stehen 4 Methoden zur Verfügung:

- Direkte NO-Zersetzung
- NSCR (= **N**on **S**elective **C**atalytic **R**eduction)
- SCR (= **S**elective **C**atalytic **R**eduction)
- Speicherkatalysatoren

(a) Direkte NO-Zersetzung

Die einfachste und umweltfreundlichste Lösung wäre die direkte Zersetzung von NO in die Elemente N_2 und O_2 . Der Vorteil besteht darin, dass keine zusätzlichen Reaktanden benötigt werden, die ihrerseits zur Produktion von Schadstoffen führen. Jedoch konnte sich die Methode bisher nicht etablieren, da die untersuchten Katalysatoren unter den sauerstoffreichen Bedingungen eine zu geringe Aktivität aufwiesen.

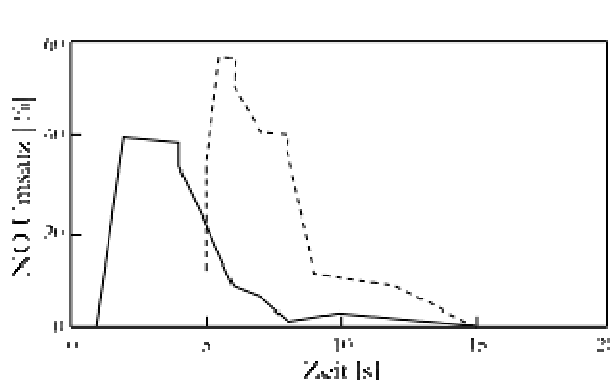


Abbildung 2-15 Zersetzung von NO an 1 Gew.-% Pt auf Al_2O_3 bei 240 °C; (- - -) 200 mL/min, (-) 400 mL/min. [55]

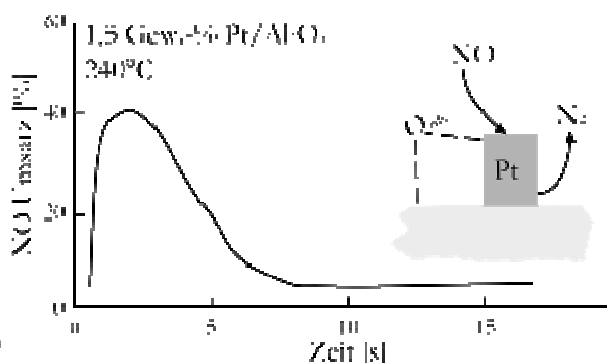


Abbildung 2-16 Selbstvergiftung von $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren bei direkter NO-Zersetzung durch an der Oberfläche angereicherten Sauerstoff. [58]

Für die Reaktion wurden auch die in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren eingesetzt. Eine Übersicht über die bisherigen Erkenntnisse findet sich in den Arbeiten von *Wang et al.* [53], *Garin* [54] und *Burch et al.* [55].

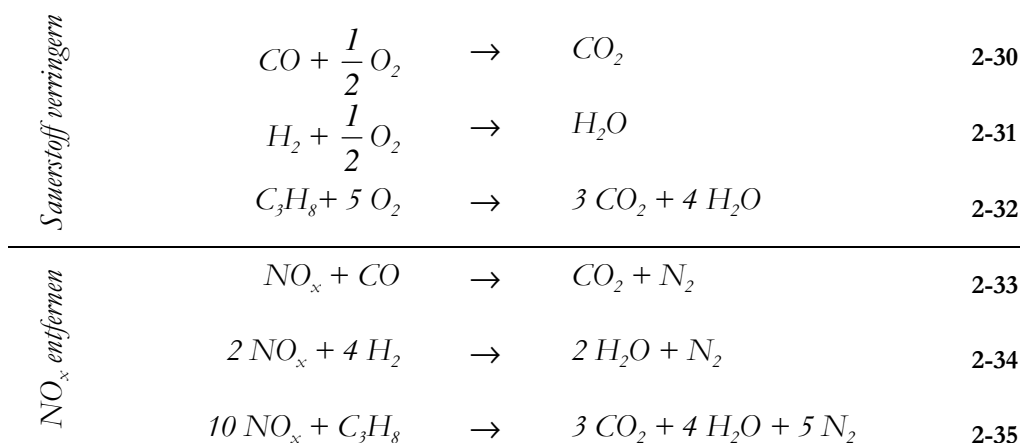
Das größte Problem ist jedoch die große Neigung dieser Katalysatoren zur Selbstvergiftung innerhalb kürzester Zeit (siehe Abbildung 2-15 und Abbildung 2-16).

Andere häufig eingesetzte Katalysatorsysteme für diese Reaktion sind Zeolithe. Sie zeigen jedoch eine hohe thermische Instabilität und weisen zudem eine hohe Vergiftungsanfälligkeit für Diesellabgaskomponenten (vor allem SO_2 und H_2O) auf.

In Anwesenheit von bestimmten Reduktionsmitteln wie CO , H_2 oder auch Kohlenwasserstoffen gelingt es, die Gibbs-Energie der Zersetzungsreaktion deutlich zu verringern [44, 56].

(b) NSCR-Verfahren (= non selective catalytic reduction)

Eine weitere Möglichkeit der NO_x -Reduktion in sauerstoffreichen Systemen ist die nicht selektive katalytische Reduktion (NSCR).



Bei diesem Verfahren werden zusätzlicher Brennstoff oder andere Substanzen wie Acetaldehyd [57] in den Abgasstrom injiziert und damit ein Überschuss an Reduktionsmitteln durch die thermische Zersetzung des Acetaldehyd (z.B. zu CO) gewonnen und zusätzliche Kohlenwasserstoffe hinzugefügt. Neben der Verringerung des Sauerstoffanteils im Abgas werden dadurch zusätzliche Reduktionsmittel erzeugt.

Diese Art der NO_x -Entfernung wird hauptsächlich in stationären Anlagen an Pt/Rh-Katalysatoren durchgeführt. Man spricht hier von „non selective catalytic reduction“, da das Reduktionsmittel nicht ausschließlich mit NO_x reagiert.

Eine Übersicht über dieses Verfahren und ein Vergleich mit dem unten vorgestellten SCR-Verfahren findet sich bei Burch [56] und Zelenka et al. [58].

(c) SCR-Verfahren (= selective catalytic reduction)

Reagiert das zugesetzte Reduktionsmittel im Gegensatz zum NSCR-Verfahren ausschließlich mit den Stickoxiden, so wird von einem selektiven Verfahren gesprochen.

Für stationäre Quellen, wie z.B. in Kraftwerken, Stahlwerken und der Salpetersäureherstellung, hat sich schon seit längerer Zeit der Einsatz von Ammoniak als Reduktionsmittel etabliert, die so genannte NH_3 -SCR (siehe Abbildung 2-17 und Abbildung 2-18). Die Abgastemperatur bestimmt dabei den einzusetzenden Katalysator. Der am häufigsten gebrauchte Katalysator besteht aus auf TiO_2 aufgebrachtem V_2O_5 [56].

Zur Minimierung der Bildung von SO_3 und zur weiteren Steigerung der Effektivität und Standfestigkeit werden die Katalysatoren mit Mo und W dotiert [59].

Hauptproblem für einen serienmäßigen Einsatz in Kraftfahrzeugen ist die erforderliche Mitführung eines Ammoniak-Tanks. Mögliche Defekte im Tank oder in den Zuleitungen sind aufgrund der Toxizität des Ammoniaks bedenklich.

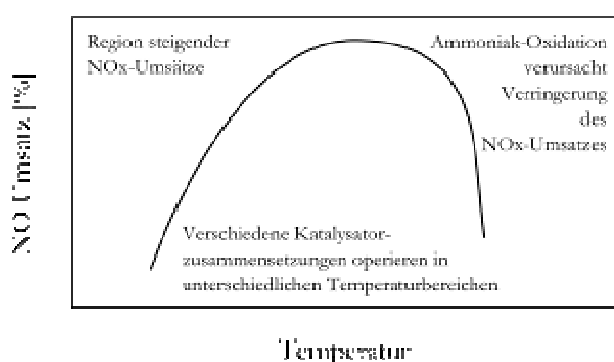


Abbildung 2-17 Die Leistungsfähigkeit von NH_3 -SCR. [56]

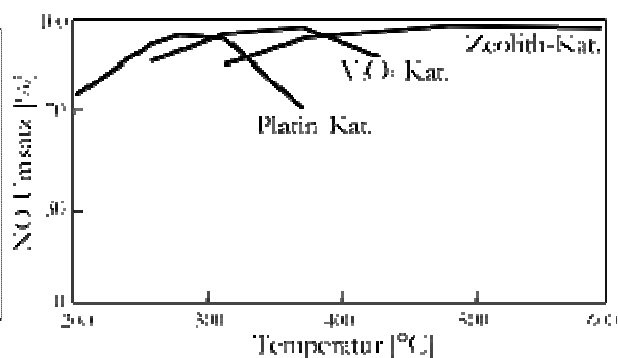
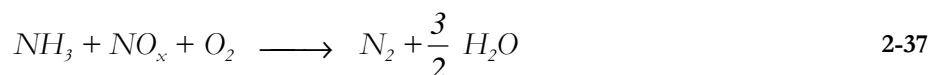
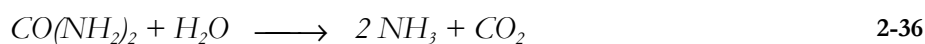


Abbildung 2-18 Die drei am häufigsten verwendeten Katalysatoren für NH_3 -SCR. [56]

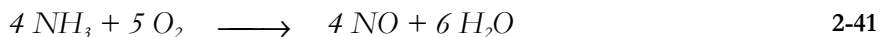
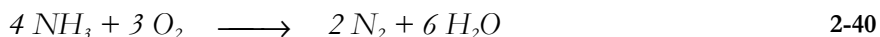
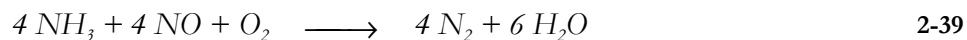
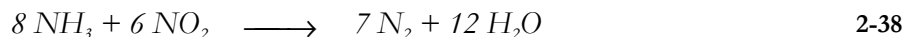
Ammoniak wird daher durch wässrige Harnstofflösungen ersetzt [60,61]. Mittlerweile gibt es in Europa laut Angaben der Aral AG rund 40.000 LKW, die mit der so genannten „AdBlue“-Technik fahren. AdBlue steht hierbei für eine 32,5 %-ige wässrige Harnstoff-Lösung, die durch eine Dosiereinrichtung vor dem SCR-Katalysator in den Abgasstrom eingebracht wird.

Die Harnstoff-Lösung zersetzt sich innerhalb des Abgassystems bei Temperaturen über 100°C zu Ammoniak (2-36) und dieser steht dann als Reduktionsmittel für die Stickoxide zu Verfügung (2-37).



Mit einem geeigneten Katalysator können auf diese Weise 80 bis 90 % des entstehenden NO_x aus dem Abgas entfernt werden. Da die Abgastemperaturen eines Diesel-Motors je nach Betriebszustand stark variieren, sind mehrstufige Katalysatorsysteme mit unterschiedlichen Aktivkomponenten notwendig. Die bevorzugten Reaktionen (2-37 und 2-39) laufen für jedes System nur in bestimmten Temperaturbereichen mit befriedigenden NO -Umsätzen ab (siehe

Abbildung 2-18). Wenn eine für jedes System spezifische Temperatur überschritten wird, erfolgt eine Zersetzung des erzeugten Ammoniaks (2-40, 2-41).



Da im Abgas eines Kfz immer ein gewisser Anteil an unverbranntem Kraftstoff vorhanden ist, lag es nahe, diese Kohlenwasserstoffe analog des NSCR-Verfahrens zur Reduktion der Stickoxide zu verwenden. Einen für diese Reaktion geeigneten Katalysatortyp stellen die in dieser Arbeit hauptsächlich eingesetzten Katalysatoren auf Pt/Al₂O₃-Basis dar; die am häufigsten verwendete Abkürzung für dieses Verfahren lautet HC(hydrocarbon)-SCR.

Im Jahr 2004 gaben *König et al.* [62] einen Einblick in die Entwicklung von HC-SCR-Katalysatoren für Mager-Mix- und Diesel-Motoren vom Beginn der Forschung bei VW im Jahre 1984 bis hin zur Einführung kommerzieller Systeme für Lastwagen im Jahr 1999. Bis Mitte der 80er Jahre reichte die so genannte Abgasrückführung aus, um die vom Gesetzgeber geforderten Grenzwerte einzuhalten. Hierbei wird ein gewisser Anteil an Abgas in die Brennkammern des Motors zurückgeführt, um die Reaktionstemperatur und somit die NO-Produktion zu senken. Durch diese Methode sinkt jedoch die Leistung des Motors und somit steigt der Kraftstoffverbrauch des ansonsten im Vergleich zum Benzinmotor kraftstoffeffizienteren Dieselmotors an.

Im Hinblick auf die angestrebte Entwicklung zu Mager-Mix-Motoren wurde früh klar, dass auch für diese Motoren eine Lösung für die NO_x-Problematik gefunden werden musste.

Als Reduktionsmittel wurden zunächst nur Kohlenwasserstoffe aus dem im Kfz mitgeführten Kraftstoff in Betracht gezogen, andere Reduktionsmittel sah man in der Handhabbarkeit als zu kompliziert an. Erste erfolgversprechende Katalysatoren waren hier Katalysatoren mit Kupfer auf Modernit, die jedoch unter Wassereinfluss deutlich an Aktivität verloren. Ende der 80er Jahre fanden dann Cu/Zeolith-Katalysatoren Verwendung [63,64,65].

Im weiteren Verlauf wird besonders auf die Katalysatoren auf Platin-Basis eingegangen, da diese Typen für diese Arbeit am häufigsten verwendet wurden. Zur näheren Information wird auf die Ausführungen in [44], [45] und [48] verwiesen.

In der Literatur wurden auch Übergangsmetall-Katalysatoren für die Stickoxidreduzierung mittels HC-SCR vorgestellt (erstmals im Jahr 1991 von *Hamada et al.* [66] und *Obuchi et al.* [67]).

Eine Übersicht über die danach folgende Flut von Veröffentlichungen liefert *Akama* [68]. Eine Zusammenfassung verschiedener Katalysatorgruppen und deren Aktivität beim Umsatz von NO_x

zeigt Abbildung 2-19. Die verwendeten Katalysatoren lassen sich in drei verschiedene Gruppen unterteilen, die sich auch in [56] wiederfinden lassen:

- Edelmetall-Katalysatoren für niedrige Temperaturen (200 bis 400 °C),
- Metall/Zeolith-Katalysatoren für mittlere Temperaturen (300 bis 450 °C),
- Metalloxid-Katalysatoren für hohe Temperaturen (400 bis 600 °C).

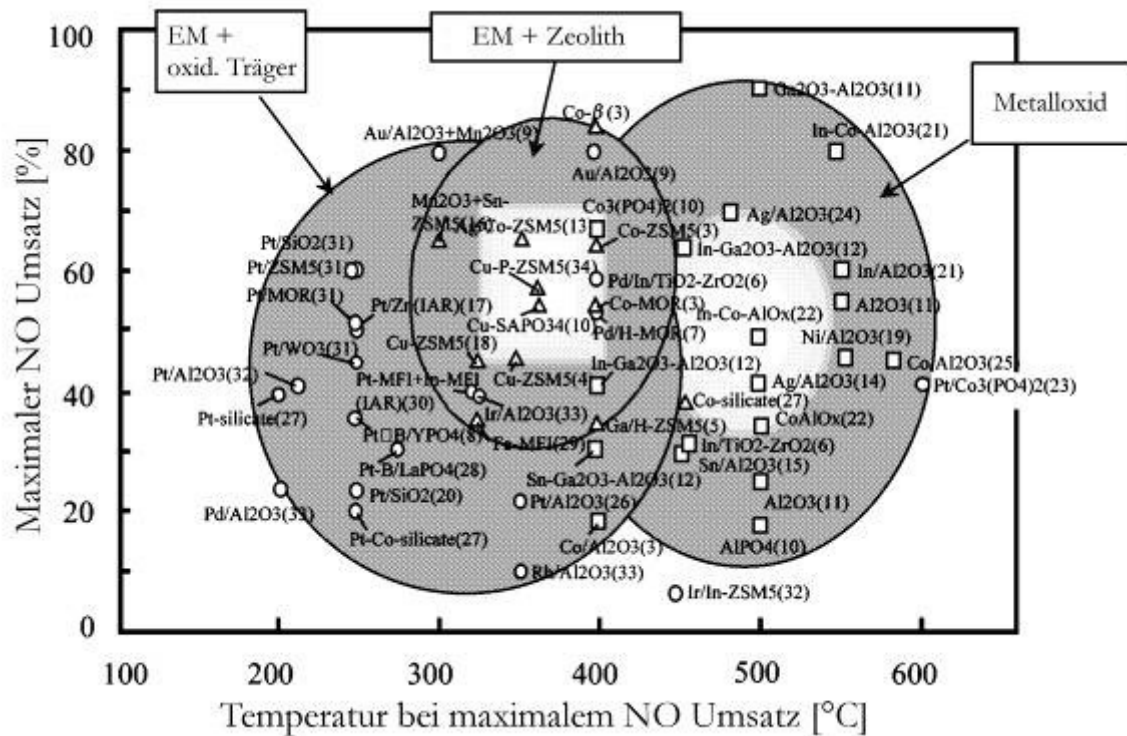


Abbildung 2-19 Katalysatorsysteme und ihre NO_x -Aktivität (EM=Edelmetall). [68]

Speziell die Arbeitsgruppe um Burch [51, 69, 70, 71] macht sich um die Untersuchung der HC-SCR-Reaktion unter Verwendung von $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren verdient. Sie zeigen, dass die HC-SCR-Reaktion auch an reinem und sulfatisiertem Al_2O_3 durchgeführt werden kann [72].

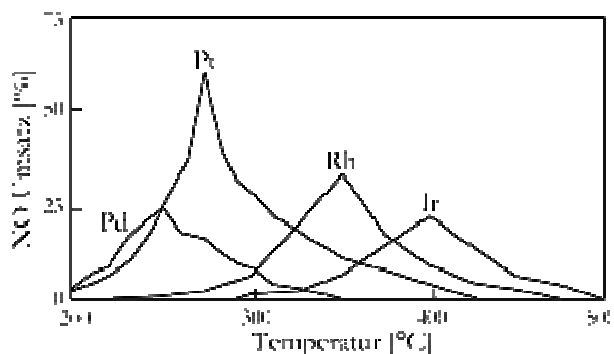


Abbildung 2-20 Einfluss der Aktivkomponente auf den NO_x -Umsatz anhand verschiedener Al_2O_3 -Katalysatoren. [70]

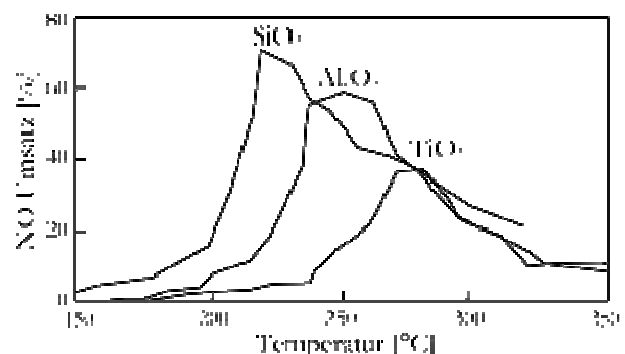


Abbildung 2-21 Einfluss des Trägermaterials auf den NO_x -Umsatz unter Verwendung verschiedener Pt-Katalysatoren (Reduktionsmittel: Propen). [70]

Auf den Einfluss von Wasser, CO_2 und SO_2 wird im weiteren Verlauf (ab Seite 37) eingegangen. Die Untersuchungen von Burch über den Einfluss den die Art des Übergangmetalls, der Massenanteil an Aktivkomponente sowie der Träger auf die NO_x -Reduktion sind in den folgenden Abbildungen aufgeführt. Demnach erweist sich Platin als die aktivste Edelmetallkomponente für die HC-SCR-Reaktion (Abbildung 2-20). Im Vergleich der Trägermaterialien zeigen Katalysatoren mit SiO_2 die höchste Aktivität, am ungeeignetsten erweist sich dagegen TiO_2 (Abbildung 2-21).

Anhand von Platin-Katalysatoren wurde der Effekt des Massenanteils an Aktivkomponente untersucht. Demnach führen steigende Platin-Gehalte zu höheren NO_x -Umsätzen. Zum anderen verschiebt sich der Aktivitätsbereich in niedrigere Temperaturbereiche (Abbildung 2-22).

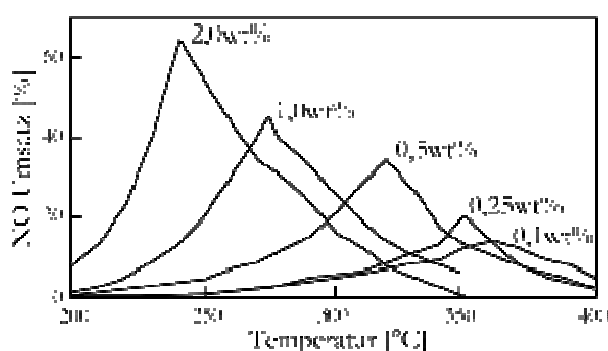


Abbildung 2-22 Einfluss des Massenanteils an Platin auf den NO_x -Umsatz für verschiedene $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren (Reduktionsmittel: Propen). [45]

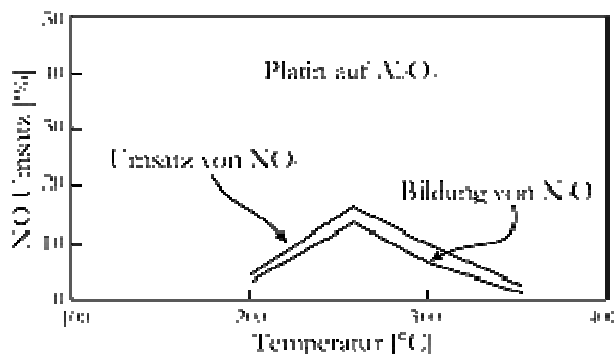
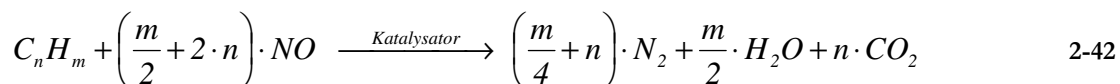


Abbildung 2-23 Problem der N_2O -Bildung bei der HC-SCR-Reaktion mit $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren. [68]

Promotoren wie zum Beispiel Co, Cs, La und Ti haben zwar einen Einfluss auf den Temperaturbereich der NO_x -Reaktion mit Propen unter mageren Bedingungen, aber gerade bei den in [73] untersuchten $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren ändert sich trotz der Promotoren nichts am N_2/NO_2 -Verhältnis.

Wie aus den Abbildungen ersichtlich ist, führt die Verwendung von Edelmetall/Träger-Katalysatoren in einem NO_x -Temperatur-Diagramm zu einer charakteristischen Vulkankurve. Für eine genauere Analyse des Verlaufs der NO-Konzentrationen wird auf die Diskussion der Ergebnisse in Kapitel 5.2.1.2 (ab Seite 133) verwiesen. Weiterhin typisch für die Verwendung von Edelmetall-Katalysatoren sind ein NO_x -Maximum bei niedrigen Temperaturen sowie eine hohe Selektivität für die Bildung von N_2O (Abbildung 2-23). Zwar ist die Emission von Lachgas noch nicht gesetzlich limitiert, doch handelt es sich bei dieser Verbindung um ein Treibhausgas. So ist die Verwendung von Edelmetallkatalysatoren für die HC-SCR-Reaktion unter diesem Gesichtspunkt als nicht unproblematisch anzusehen.

Genaue Vorstellungen über den Mechanismus der HC-SCR-Reaktion existieren bisher noch nicht, die HC-SCR läuft aber generell nach folgender Reaktionsgleichung ab:



Erschwert wird die Suche durch die Tatsache, dass der Mechanismus abhängig vom eingesetzten Reduktionsmittel und dem verwendeten Träger ist. Dies dokumentiert sich in den Arbeiten von *Burch et al.* [52], die die Reaktivität von Propan und Propen für die HC-SCR-Reaktion untersuchten. So führte die Verwendung eines 50-fachen Überschusses an Sauerstoff bei der Verwendung von Propen nicht zu einer Oxidation des Platins. Umgekehrt liegt das Platin bei Verwendung von Propan vollständig oxidiert vor. Es wurden auch die Reaktivitäten von anderen Alkanen und Alkenen untersucht. Hier ergab sich, dass die ungesättigten Kohlenwasserstoffe durchweg größere Umsätze von NO zeigten, die noch dazu unabhängig von der Kettenlänge waren.

Allgemein wird davon ausgegangen, dass die Reaktion nicht explizit am Metall selbst, sondern am Träger abläuft. Der Auftaktschritt ist die Oxidation von NO zu NO₂. NO₂ reagiert in der Folge mit der Kohlenwasserstoffspezies zu den Produkten N₂ und N₂O weiter [74]. Jedoch ist bis heute unklar, wie diese weitergehende Folgereaktion abläuft. Mögliche Theorien stützen sich daher auf beobachtete Intermediate an der Trägeroberfläche.

Bammenda et al. [75] untersuchten die HC-SCR-Reaktion an Rhodium-Katalysatoren. Unter Zuhilfenahme von FTIR-Techniken konnten Cyanat (-CN) und Isocyanat-Spezies (-NCO) auf der Trägeroberfläche nachgewiesen werden. Diese Zwischenprodukte reagieren dann in einem Folgeschritt mit Stickoxiden zu N₂ oder N₂O. *Captain* und *Amiridis* [76, 77] postulierten, dass das Auftreten der jeweiligen Cyanat-Spezies abhängig vom Träger ist. So konstatierten sie, dass die Verwendung von Pt/SiO₂ ausschließlich zu Cyanat-Spezies führt und die Verwendung von Pt/Al₂O₃ ausschließlich zu Isocyanat-Zwischenprodukten.

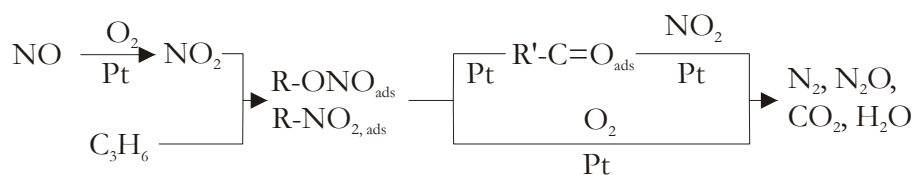


Abbildung 2-24 Mechanismus der HC-SCR-Reaktion an Pt/SiO₂-Katalysatoren; Reaktion von NO₂ mit Propan führt zu Nitro-, Nitrit- und Carbonyl-Spezies, die mit NO₂ oder O₂ zu den Produkten weiterreagieren. [45]

Andere Zwischenprodukte auf der Trägeroberfläche wurden von *Tanaka et al.* [78] bei ihren Untersuchungen an Pt/SiO₂-Katalysatoren beobachtet. So berichteten sie vom Auftreten organischer Nitro-, Nitrit- und Carbonyl-Spezies, die dann mit Sauerstoff und NO₂ zu den Produkten N₂, N₂O und CO₂ abreagieren (Abbildung 2-24).

Insgesamt konnte jedoch kein direkter Zusammenhang zwischen dem Verbrauch an NO und der Zunahme der jeweilig Cyanat- bzw. Nitro-Spezies beobachtet werden. Daher lässt sich nicht mit

Sicherheit sagen, ob es sich um wirkliche Reaktionsintermediate oder nur um „Spectator“-Spezies handelt.

Ein dissoziativer Mechanismus ist die grundlegende These der Untersuchungen von *Burch et al.* [69]. Basierend auf Messungen im TAP-Reaktor (TAP=Temporal Analysis of Products) schlugen sie den in Abbildung 2-25 gezeigten Mechanismus für den Ablauf der HC-SCR-Reaktion unter sauerstoffreichen Bedingungen vor.

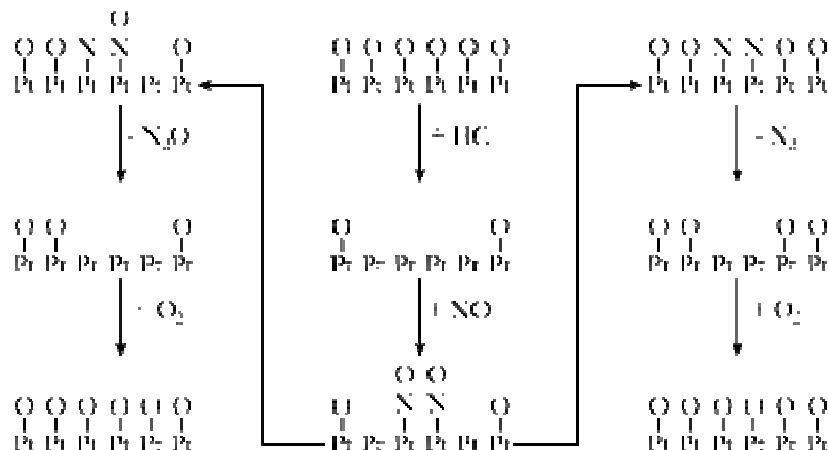


Abbildung 2-25 Nach TAP-Untersuchungen postulierter Mechanismus der HC-SCR nach *Burch et al.* [69]

Zuerst erfolgt die Reduktion von Platinoxid zu elementarem Platin durch die Kohlenwasserstoffe. An den so frei gewordenen aktiven Zentren des Katalysators adsorbieren dann Stickoxidmoleküle, die im nächsten Schritt zu platingebundenen N bzw. O-Spezies dissoziieren. Je nach Temperatur sind prinzipiell zwei Reaktionswege möglich: Bei niedrigeren Temperaturen liegen nur wenige NO-Moleküle dissoziiert vor, so dass N_2O durch die Reaktion von adsorbierten NO- und N-Spezies das Hauptprodukt der Reaktion ist. Bei höheren Temperaturen sind fast alle Stickoxidmoleküle dissoziiert, so dass die Reaktion von zwei Pt-gebundenen N-Atomen zu N_2 als Hauptprodukt führt.

Durch diesen Mechanismus wird neben der N_2O -Bildung für Edelmetall-Katalysatoren auch die beobachtete Vulkankurve verständlich. Bei niedrigen Temperaturen ist die Aktivierungsenergie der direkten Oxidation der Kohlenwasserstoffe sehr gering, so dass die Kohlenwasserstoffe für die benötigte Reduktion der Metalloberfläche zur Verfügung stehen. Bei höheren Temperaturen nimmt die Geschwindigkeit der Oxidation jedoch immer stärker zu und dominiert schließlich. So stehen keine Kohlenwasserstoffe mehr zur Reduktion der Platin-Oberfläche zur Verfügung und die NO-Reduktion kommt zum Erliegen. Ist dieser Punkt erreicht, beherrscht die Oxidation von NO zu NO_2 den Reaktionsverlauf, so dass höhere Temperaturen die Bildung von NO_2 begünstigen. Auch der NO_2 -Verlauf entspricht einer Vulkankurve. Bei niedrigen Temperaturen dominiert die Oxidationsreaktion von NO zu NO_2 , d.h. die Konzentration von NO_2 im Gleichgewicht steigt auf Kosten der NO-Konzentration an. Bei höheren Temperaturen jedoch

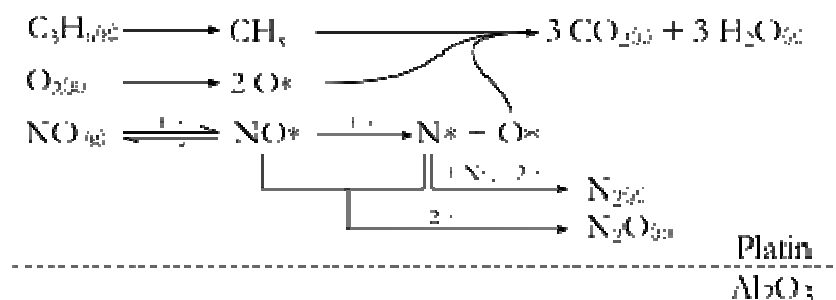


Abbildung 2-27 Postulierter Mechanismus der C₃H₆-NO-O₂-Reaktion. [51]

Zu ähnlichen Ergebnissen kommen auch *Ingelsten et al.* [81]. Sie untersuchten ebenfalls die Reduktion von NO mit Propan und Propen und stellten beim Verwenden von Propen für die Reduktion keinen Einfluss des Trägers fest; die Aktivität des Propans für die Reduktion jedoch zeigte sich vom Träger beeinflusst. Je mehr Brønstedt-saure Zentren der Träger zur Verfügung stellt, umso mehr Propan kann adsorbiert und für die Reduktion des NO zur Verfügung gestellt werden. Die Aktivität des Propens zur Reduzierung des NO war aber in allen Fällen größer als die des Propanes.

Seit Patentierung der ersten aktiven HC-SCR-Katalysatoren durch *Held et al.* [64] wurden bis zur heutigen Zeit unzählige Katalysatorsysteme im Labormaßstab bezüglich ihrer NO_x-Aktivität untersucht. Doch trotz beobachteter Umsätze von bis zu 80 % in den günstigsten Fällen gelang es bisher noch nicht, die Laboruntersuchungen auf reale Abgassysteme zu übertragen.

Für diese Diskrepanz werden hauptsächlich die folgenden 3 Gründe verantwortlich gemacht [52]:

- Die Versuche im Labor wurden meist nur mit einem ausgewählten, reinen Kohlenwasserstoff durchgeführt. Abgase enthalten jedoch bis zu 100 verschiedene Kohlenwasserstoff-Komponenten, die die Reaktion positiv wie negativ beeinflussen können.
- Die Raum-Geschwindigkeit im Labormaßstab ist viel geringer als in realen Abgasen; zudem konzentrieren sich Laboruntersuchungen eher auf die leichter handhabaren Pulver-Katalysatoren als auf die üblicherweise im Auto verwendeten Monolith-Katalysatoren.
- Das Temperaturfenster in Motortestständen unterliegt stärkeren Schwankungen und erreicht im Vergleich mit Literaturdaten höhere Temperaturen.

Die fehlende Übertragbarkeit auf reale Abgasbedingungen sowie das Problem der N₂O-Bildung haben zu alternativen Methoden der NO_x-Reduzierung geführt, z. B. dem Speicherkatalysator.

(d) Speicherkatalysator

Eine Alternative zum direkten Umsatz der Stickoxide sind die so genannten Speicherkatalysatoren. Zusätzlich zum Oxidationskatalysator für Kohlenmonoxid und die

Kohlenwasserstoffe befinden sich hier Zusätze wie Magnesium [82], Calcium [83], Barium, Kalium und Lanthan in ihrer oxidierten Form auf dem Washcoat. Es sind aber auch edelmetallfreie $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren bekannt, die sich in einem Abgastestgemisch als geeignete Speicherkatalysatoren herausgestellt haben [84], genauso wie Heteropolysäuren [85]. Im mageren Bereich wird NO an Platin-Zentren zu NO_2 oxidiert. Das als Carbonat und Oxid vorliegende Barium adsorbiert NO_2 als Nitrat, um es als N_2 im fetten Zyklus wieder abzugeben. Der Reaktionsablauf ist in Abbildung 2-28 dargestellt [86]. Diese Art der NO -Reduzierung erfordert jedoch eine sehr gute Steuerung der Injizierung des Reduktionsmittels [87, 88].

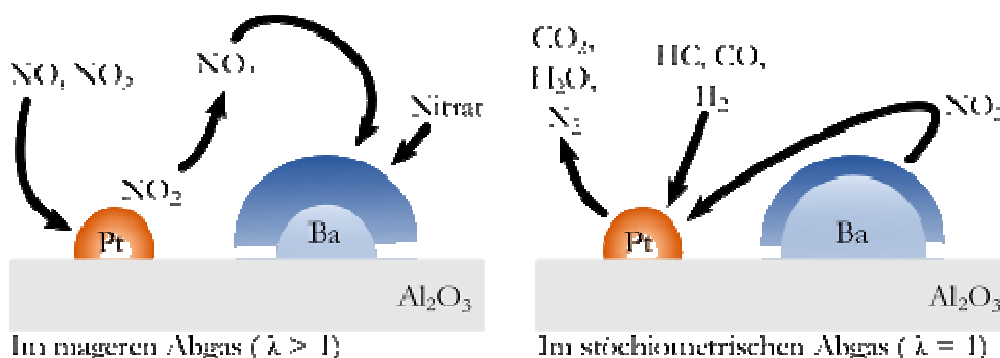


Abbildung 2-28 Postulierter Mechanismus der NO_x -Entfernung aus magerem (sauerstoffreichen) Abgas mit Speicherkatalysatoren. [86]

Wesentliche Schwachpunkte des Speicherkatalysators sind die starke Empfindlichkeit gegenüber Katalysatorgiften wie z.B. Schwefel und eine noch unzureichende thermische Stabilität. Zudem ist der genaue Mechanismus der Speicherung in den Speichermaterialien noch weitgehend unbekannt. Um diesen Mechanismus weiter aufzuklären, untersuchten *Broqvist et al.* [89] die Adsorption von NO_2 an BaO mittels DFT-Berechnungen und DRIFTS. Die Adsorption eines einzelnen NO_2 -Moleküls erfolgt durch die Abspaltung eines Elektrons des Oberflächensauerstoffs des BaO . Dadurch entsteht im BaO eine Fehlstelle, die den an dieser Stelle vorhandenen Sauerstoff zu einer weiteren Adsorption von NO_2 aktiviert. An diesem aktivierten Sauerstoff kann unter Bildung eines Nitrats ein weiteres NO_2 adsorbieren. Dieser Schritt ist im Vergleich mit der Adsorption eines einzelnen NO_2 -Moleküls energetisch bevorzugt. Durch eine Redoxreaktion mit NO_2 aus der Gasphase wird $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ gebildet, zurück bleibt ein NO -Molekül in der Gasphase.

Zhou et al. [90] untersuchten die auf $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ auftretenden Ba-Spezies und den Einfluss des Platins. Für Systeme aus $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mit bis zu 20 Gew.-% Barium stellten sie bei Temperaturen über 673 °C die Bildung von BaAl_2O_4 fest. Durch TPD und NO_2 -Adsorption an den bei 673 °C kalzinierten Proben wurde festgestellt, dass beide Spezies spontan $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ bilden. Es wird außerdem vermutet, dass der in Abbildung 2-29 auftretende NO -Peak für die Probe mit 5 Gew.-%

% Barium auf im Al_2O_3 gespeichertes NO zurückzuführen ist. Die Proben ohne Platin zeigen bei der TPR fast nur eine Desorption von NO. Sobald Platin anwesend ist wird vermehrt N_2 gebildet (siehe Abbildung 2-30).

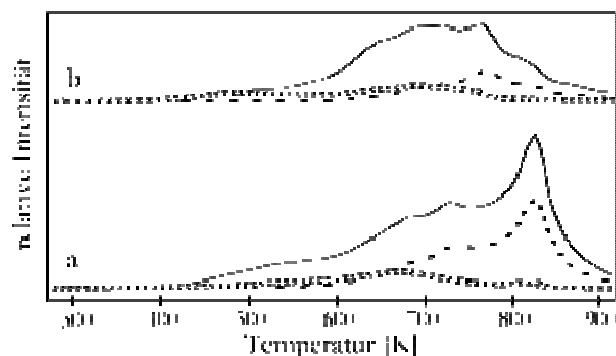


Abbildung 2-29 TPD nach NO_2 -Exposition an bei 873 K kalziniertem 20 Gew.-% $\text{BaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a) 20mg 20 Gew.-% $\text{BaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; (b) 40mg 5 Gew.-% $\text{BaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; m/e 30=NO, m/e 32= O_2 , m/e 46= NO_2 . [90]

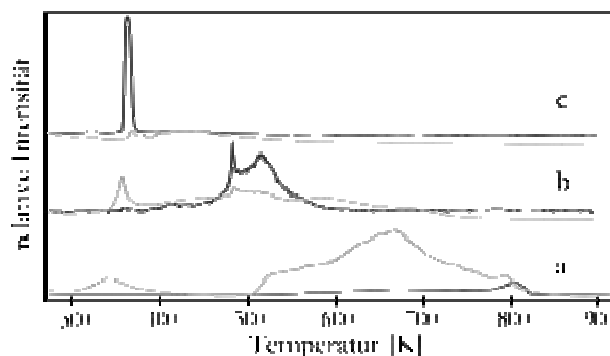


Abbildung 2-30 TPR nach NO_2 -Exposition von bei 873 K kalziniertem 20 Gew.-% $\text{BaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit: (a) 0 Gew.-% Pt; (b) 0,1 Ma.-% Pt; (c) 1 Ma.-% Pt; m/e 28= N_2 , m/e 30=NO. [90]

Der verwendete Träger und die Menge an Barium besitzen einen großen Einfluss auf die sich bildende Ba-Spezies. *Piacentini et al.* [91, 92, 93, 94] zeigten dies durch die Präparation verschiedener Katalysatoren mit 1 Gew.-% Platin auf Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 und CeO_2 .

gew.-% Ba	Nach Impregnierung	Nach Kalzinierung	Verteilung der Barium-Phasen	
28	c-Ba(Ac) ₂		HT-Ba(CO_3) ₂	36
	a-Ba(Ac) ₂		LT-Ba(CO_3) ₂	20
	a-Ba(Ac) ₂		a-BaO	44
22	c-Ba(Ac) ₂		HT-Ba(CO_3) ₂	17
	a-Ba(Ac) ₂		LT-Ba(CO_3) ₂	32
	a-Ba(Ac) ₂		a-BaO	60
16	a-Ba(Ac) ₂		LT-Ba(CO_3) ₂	24
	a-Ba(Ac) ₂		a-BaO	76
5	a-Ba(Ac) ₂		a-BaO	100

Abbildung 2-31 Einfluss der Barium-Beladung und der Kalzinierung auf die Verteilung der Barium-Phasen auf Al_2O_3 . [91]

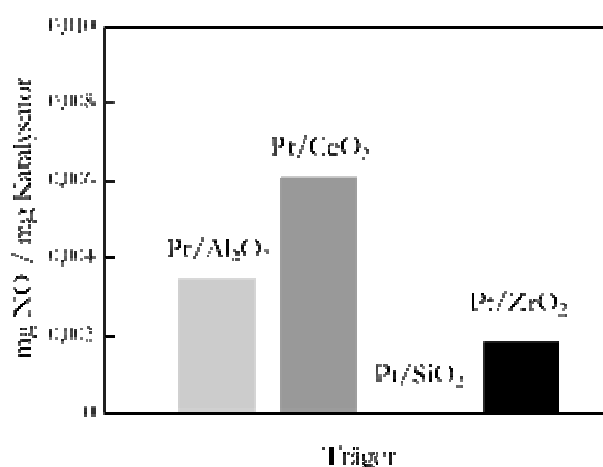


Abbildung 2-32 NO_x -Speicherkapazität in Abhängigkeit des Trägermaterials verschiedener Katalysatoren mit 1 Gew.-% Platin. [94]

Katalysatoren auf Basis von SiO_2 zeigten fast nur amorphes BaO, erst bei einem Barium-Gehalt von 28 Gew.-% konnte ein geringer Anteil an BaCO_3 festgestellt werden.

Durch Thermogravimetrie konnten zwei BaCO_3 -Spezies identifiziert werden, Low-Temperature(LT)- BaCO_3 und High-Temperature(HT)- BaCO_3 . Die größte Speicherkapazität für NO_x weist das so genannte LT- BaCO_3 auf; dies erklärt auch das Verhalten von Ba-Pt/ SiO_2 (siehe Abbildung 2-32).

Auf diesem Katalysator ist bei den untersuchten Beladungen mit Barium keinerlei BaCO_3 vorhanden und es wird kein NO adsorbiert, wie auch schon *Bernard et al.* [95] feststellten. Auf $\text{Ba-Pt/Al}_2\text{O}_3$ bilden sich je nach Menge an Barium wie bei CeO_2 und ZrO_2 unterschiedliche Bariumphasen aus (siehe auch Abbildung 2-31).

2.5 Oxidation

Im folgenden Abschnitt werden Forschungsarbeiten für die in dieser Arbeit interessanten Reaktionen zur Reduzierung von Schadstoffen vorgestellt. Aufgrund der Vielzahl der hierzu erschienenen Publikationen muss eine Auswahl getroffen werden, die sich nur auf die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Katalysatoren bezieht.

(a) CO-Oxidation

Der am häufigsten postulierte Mechanismus in Bezug auf die CO-Oxidation an Platin-Katalysatoren ist ein Langmuir-Hinshelwood-Ansatz [96]. Demnach adsorbieren sowohl CO als auch O_2 auf der Oberfläche des Katalysators. Der Sauerstoff wird dissoziativ gespalten und reagiert mit einem an der Oberfläche gebundenen CO zu CO_2 , welches dann als Produkt die Oberfläche verlässt. Untersuchungen von *Bianchi et al.* [97, 98, 99] bestätigen den postulierten Langmuir-Hinshelwood-Ansatz (siehe Gleichungen 2-43 bis 2-45).



CO ist hauptsächlich linear an Platin gebunden. Zudem wird das Auftreten einer stark und einer schwach gebundenen Sauerstoff-Spezies postuliert. Die erste Spezies ist aufgrund der schwachen Bindung an die Oberfläche reaktiver und reagiert mit CO aus der Gasphase zu CO_2 . Für jedes durch gebundenes CO gebildete CO_2 -Molekül entsteht eine fest gebundene Sauerstoffspezies. Auch dieser fester gebundene Sauerstoff reagiert nach einem Langmuir-Hinshelwood-Ansatz, jedoch sehr viel langsamer als die schwächer gebundene Spezies.

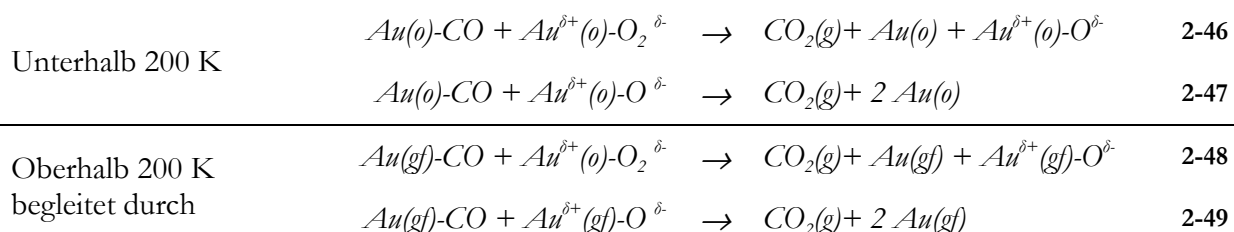
Carlsson et al. [100] konnten unter transienten Bedingungen einen Wert von ~ 50 kJ/mol als Aktivierungsenergie für die Reduktion des Platinoxids bestimmen. Die weiteren Ergebnisse zeigten, dass der oben angenommene Langmuir-Hinshelwood-Ansatz durch einen Mechanismus zur Oxidation und Reduktion des Platins unter transienten Bedingungen erweitert werden muss. Des Weiteren deuten FTIR-Daten darauf hin, dass teilweise oxidierte Platin-Spezies an der Oberfläche durch chemisorbiertes CO reduziert werden.

Gold wurde schon 1925 für die Oxidation von CO eingesetzt [101]. Es dauerte jedoch noch einige Jahrzehnte, bis dieses Edelmetall Ende der 1980er für die Oxidation von CO wieder in den Focus der Wissenschaft geriet [102, 103]. Als Auslöser für das auflebende Interesse an der Gold-Katalyse können die Arbeiten von Haruta zur Tieftemperaturoxidation von CO an Goldkatalysatoren angesehen werden [104].

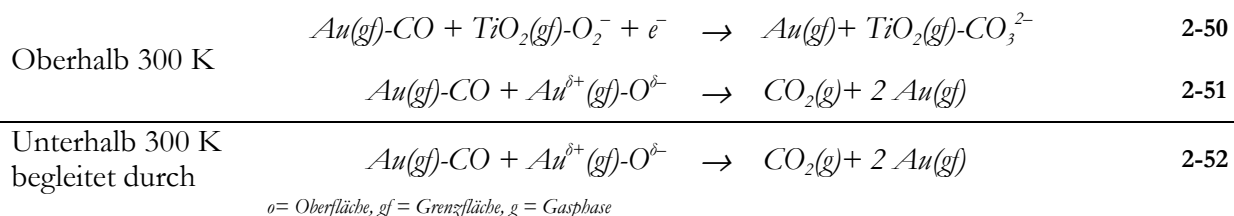
Für die Oxidation von CO an Gold/TiO₂-Katalysatoren im Bereich von 90 bis 400 K postulieren *Haruta et al.* [105] den in den Gleichungen 2-46 bis 2-52 dargestellten Reaktionsmechanismus.

Unter 200 K sind Titandioxid und Gold/TiO₂-Grenzflächen mit Carbonatspezies belegt. Die Reaktion des Sauerstoffs mit dem CO kann also nur an den Goldpartikeln, hier speziell an den Ecken, Kanten und Stufen stattfinden. Die für diese Reaktion mittels Arrhenius-Plots ermittelte Aktivierungsenergie liegt bei ~2 kJ/mol.

Reaktionen auf der Goldoberfläche



Reaktionen an der Au/TiO₂-Grenzfläche



o= Oberfläche, *gf* = Grenzfläche, *g* = Gasphase

Bei Temperaturen über 300 K findet die Reaktion an der Gold/TiO₂-Grenzfläche statt. Hierbei reagieren an der Oberfläche der Goldpartikel adsorbierte CO-Moleküle mit auf dem Träger adsorbiertem Sauerstoff. Die Aktivierungsenergie für diese Reaktion liegt ebenfalls bei ~2 kJ/mol. Zwischen 200 und 300 K findet die Reaktion ebenfalls an der bei diesen Temperaturen mit Carbonatspezies bedeckten Grenzfläche statt. Da der Bedeckungsgrad der Oberfläche mit Carbonaten temperaturabhängig ist, steigt die Aktivierungsenergie für die CO-Oxidation auf ~30 kJ/mol.

Gold und Titanoxid alleine eignen sich nicht zu Oxidation von CO zu CO₂. Durch TPR, FT-IR und ESR konnten *Liu et al.* [106] den Reaktionsmechanismus der CO-Oxidation an Gold weiter aufklären. Sie konnten beobachten, dass die CO-Moleküle zwar an den Goldpartikeln und Ti⁴⁺-Ionen adsorbieren, aber nur die auf den Goldpartikeln adsorbierten CO-Moleküle wurden zu CO₂

oxidiert. Zur Oxidation werden die in der Nähe der Goldpartikel auf dem Träger adsorbierten O_2 -Spezies herangezogen.

Die Struktur des Katalysators selbst ist auch von Bedeutung, wie *Olea et al.* [107] feststellten. Sie untersuchten die Aktivität der Oxidation von Au/TiO₂-Katalysatoren auf Basis von industriellem TiO₂ (Degussa P25) und selbst gefälltem TiO₂ (ausgehend von Ti(OH)₄). Im Vergleich der durch Imprägnierung hergestellten Katalysatoren zeigte der mit P25 präparierte Katalysator 10-mal größere Goldpartikel (30 nm) als der selbst präparierte (3 nm) und einen geringeren Umsatz an CO (1 % Umsatz an CO für den auf P25 präparierten Katalysator in einem 1:1 CO/Luft-Gemisch gegen 50 % Umsatz bei dem komplett selbst präparierten Katalysator). Die Unterschiede werden auf mehrere Faktoren zurückgeführt: Zum einen auf die Unterschiede in den Goldpartikelgrößen und die Art und Menge der Defektstellen auf den Trägern zur Adsorption von O₂ und zum anderen auf die Morphologie und die spezifischen Oberflächen der Träger. *Russo et al.* [108] stellen nach TPR-Messungen die Vermutung auf, dass die Fähigkeit eines oxidischen Trägers, Sauerstoff zur Verfügung zu stellen, direkt mit der Größe der Gold-Cluster korreliert werden kann. Je größer die Gold-Cluster werden, umso größer wird die benötigte Reduktionstemperatur.

Bei der Festlegung der für die CO-Oxidation aktiven Goldspezies herrscht Uneinigkeit. Einerseits werden ionische Goldspezies bevorzugt [109, 110, 111], andererseits werden oxidierte Goldpartikel favorisiert [112, 113]. Neuere Arbeiten gehen davon aus, dass es sich bei der aktiven Spezies um metallisches Gold handelt [114]; das nach der Präparation in der Regel als Oxid vorliegende Gold kann unter Reaktionsbedingungen zu metallischem Gold reduziert werden [115].

(b) Propan-Oxidation

Bei Propan (C₃H₈) handelt es sich um einen gesättigten Kohlenwasserstoff. Um auf einer Platin-Oberfläche zu chemisorbieren muss daher zuerst eine Bindung des Moleküls, sei es nun eine C-C- oder eine C-H-Bindung, aufgebrochen werden. Im Gegensatz zum korrespondierenden Alken (C₃H₆) besitzt Propan keine Doppelbindung, so dass beispielsweise der Bindungsbruch einer C-C-Bindung (272 kJ/mol für Propen, 410 kJ/mol für Propan [116]) eine hohe Aktivierungsenergie erfordert und daher den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Alkan-Oxidation darstellt [117]. Nach den Vorstellungen von *Burgh et al.* [74, 117] kommt es bei der Annäherung eines Propan-Moleküls an eine teilweise mit Sauerstoff belegten Platin-Oberfläche zu einer Wechselwirkung zwischen einem negativ geladenen Sauerstoff- und einem positiv geladenen Wasserstoff-Atom des Propan-Moleküls.

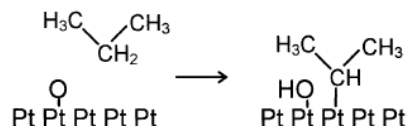
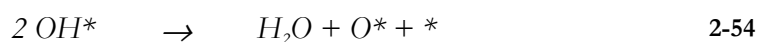
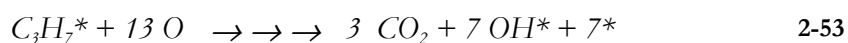


Abbildung 2-33 Geschwindigkeitsbestimmender Schritt bei der Alkan-Oxidation auf Pt. [74]

Elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Sauerstoff und Wasserstoff auf der einen sowie Platin und dem Wasserstoff benachbarten Kohlenstoffatomen auf der anderen Seite führen zu einer Hydroxyl-Spezies. Zusätzlich entsteht eine aufgrund der geschilderten Wechselwirkung in direkter Nachbarschaft gebundene Propyl-Spezies (Abbildung 2-33).

Nach der dissoziativen Adsorption reagiert die Propyl-Spezies dann in einer Reihe von bisher noch ungeklärten Schritten zu Wasser und CO_2 weiter.



In früheren Arbeiten untersuchten *Otto et al.* [118] den Einfluss der Platin-Konzentration und der Partikelgröße auf die Aktivität von $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren bei der Reaktion mit Propan. Es konnte gezeigt werden, dass die Oxidationsrate mit der Partikelgröße steigt, d.h. die Reaktion struktursensitiv verläuft. Weiter wurde abgeleitet, dass die Reaktion nach einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus abläuft und dass der an der Oberfläche gebundene Sauerstoff die Dissoziation des Propans erleichtert [118].

Einen Zusammenhang zwischen der Oxidationsstufe des Platins und der Aktivität der Propan-Oxidation konnten *Yazawa et al.* [119] und *Yoshida et al.* [120] an Pt/MgO -, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - und $\text{Pt}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren beobachten. Sie stellten fest, dass ein größerer Anteil an metallischem Platin die Oxidationsaktivität des Propans erhöht.

Auf sauren Trägern liegt das Platin weniger in der oxidierten Form vor (siehe Abbildung 2-34 und Abbildung 2-35). Es konnte außerdem gezeigt werden, dass die Dispersion des Platins keinen so großen Einfluss ausübt wie die Acidität des Trägers. Ein ähnliches Verhalten konnte auch bei Pd-Katalysatoren beobachtet werden.

Der in Abbildung 2-34 erkennbare, äußerst geringe Umsatz an Propan für einen Katalysator auf dem Träger La_2O_3 lässt sich im Vergleich mit zum Beispiel Al_2O_3 präparierten Katalysatoren auf die höhere Säurestärke (18,4 und 3,3 nach Farbbänderungen so genannter Hammett-Indikatoren), niedrige BET-Oberfläche (7,3 und 177 m^2/g) und schlechte Pt-Dispersion ($\sim 1\%$ und $\sim 50\%$) bei der Verwendung dieses Trägers zurückführen.

Der Effekt der geringeren Aktivität bei Platinkatalysatoren wurde auch von *Carlsson et al.* [121] beobachtet. Während der Untersuchungen wurde das Reaktionsgemisch von mager für kurze Zeit

auf fett umgestellt. Die Aktivität der Katalysatoren stieg stark an und die Aktivität blieb für eine gewisse Zeit vorhanden.

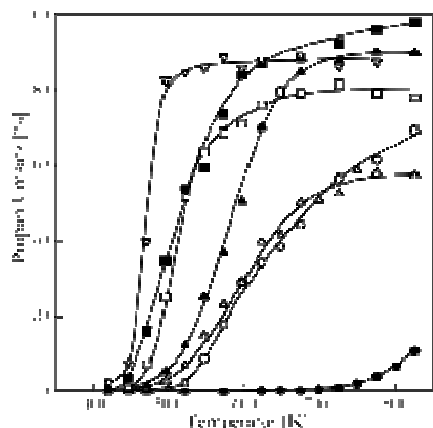


Abbildung 2-34 Propan-Umsatz von 5 wt.% Pt/MgO (○), Pt/La₂O₃ (●), Pt/ZrO₂ (△), Pt/Al₂O₃ (▲), Pt/SiO₂ (⊖), Pt/SiO₂-Al₂O₃ (■) und Pt/SO₄²⁻-ZrO₂ (▽). Bedingungen: 10mg Kat. in 1g Quarzgranulat, 200mL/min Gesamtfluss, 0,25 % Propan, 1,25 % Sauerstoff, Plug-Flow-Reaktor. [119]

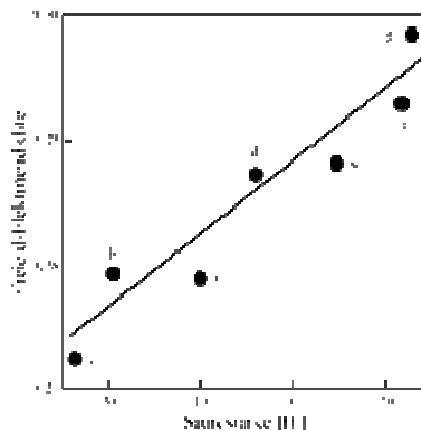


Abbildung 2-35 Freie d-Elektronendichte von reduzierten Pt-Katalysatoren in Abhängigkeit der Säurestärke des Trägers: Pt/MgO (a), Pt/La₂O₃ (b), Pt/ZrO₂ (c), Pt/Al₂O₃ (d), Pt/SiO₂ (e), Pt/SiO₂-Al₂O₃ (f), and Pt/SO₄²⁻-ZrO₂ (g). [119]

Auch Goldkatalysatoren vermögen Propan zu CO₂ und H₂O zu oxidieren. Diese Oxidation steht aber in keinem Verhältnis zur Leistungsfähigkeit der Goldkatalysatoren bei der CO-Oxidation [122]. Für den Umsatz von Propan scheinen Redox-Eigenschaften der Träger verantwortlich zu sein, während der Umsatz von CO direkt vom Gold, genauer von der Goldpartikelgröße, dem Au³⁺/Au⁰-Verhältnis und dem Vorhandensein von Hydroxylgruppen abhängt. Das Vorhandensein von Gold verstärkt die Reduzierbarkeit der Träger und die Reaktivität gegenüber dem Propan. Es konnte ein Zusammenhang zwischen Redox-Eigenschaften der Träger und dem Propan-Umsatz hergestellt werden.

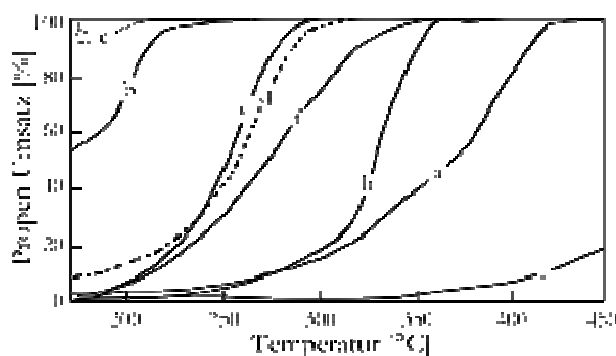


Abbildung 2-36 Propan-Umsatz von (a)Au/Al₂O₃, (b) Au-CuO-A, (c)Au-CuO-B, (d) CuO-A, (e)CuO-B, (f) Au/Co₃O₄/Al₂O₃, (g)Pt/Al₂O₃, (h) Co₃O₄/Al₂O₃, (i) Al₂O₃. Verhältnis C₃H₈/O₂ = 1/9. [123]

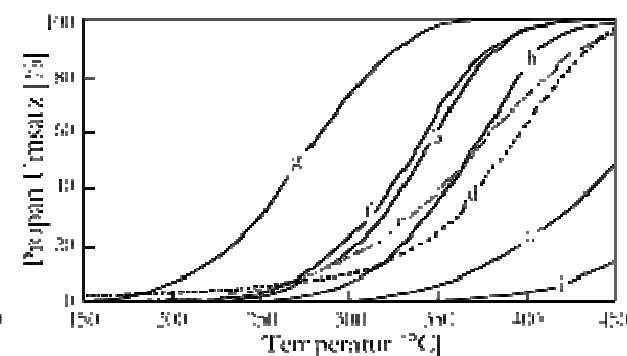


Abbildung 2-37 Propan-Umsatz von (a)Au/Al₂O₃, (b) Au-CuO-A, (c)Au-CuO-B, (d)CuO-A, (f)Au/Co₃O₄/Al₂O₃, (g)Pt/Al₂O₃, (h)Co₃O₄/Al₂O₃, (i)Al₂O₃. Verhältnis C₃H₈/O₂ = 1/16. [123]

Bedingungen für beide Abbildungen: 200 mg Katalysator, 30 mL/min Gesamtfluss, Plug-Flow-Reaktor.

Ein anderes Verhalten wird beim TiO₂ beobachtet: Dieses zeigt bei Abwesenheit von UV-Licht keine Redox-Eigenschaften, die Redox-Eigenschaften werden durch Gold auch nicht signifikant

herabgesetzt. Nichtsdestotrotz sind die Au/TiO₂-Katalysatoren bei der CO-Oxidation äußerst aktiv. Es lässt sich also folgern, dass sich die aktiven Zentren für die CO- und Propan-Oxidation signifikant voneinander unterscheiden müssen.

Durch die Kombination von Gold mit CuO oder Co₃O₄ konnte von *Gluboi et al.* [123] die Aktivität für die Oxidation von Propan und Propen der Gold-Katalysatoren zwar stark gesteigert werden, im Vergleich mit Pt/Al₂O₃-Katalysatoren sind die Umsätze von Propan und Propen an Goldkatalysatoren jedoch sehr viel geringer (siehe Abbildung 2-36 und Abbildung 2-37). Für die Oxidation von Propan scheint die Goldpartikel-Größe einen größeren Einfluss zu besitzen als für die Oxidation von Propen.

(c) Einfluss von SO₂, Wasser und CO₂ auf die Oxidation von CO und Propan

Interessant und erwähnenswert ist das unterschiedliche Verhalten von Propan und CO in Bezug auf das in Abgasen typischerweise vorkommende SO₂. Erste Beobachtungen dieser Art wurden schon 1981 von *Gandhi et al.* [124] an Pt/Al₂O₃-Katalysatoren beschrieben. So führte die Anwesenheit von 20 ppm SO₂ im Feedgas im Falle der CO-Oxidation zu einer charakteristischen Aktivitätsabnahme. Dagegen konnte die Propan-Oxidationsaktivität unter gleichen Bedingungen gesteigert werden. *Lambert et al.* [125] vermuten, dass die Aktivitätssteigerung alleine auf Wechselwirkungen mit der Metalloberfläche beruht und dass Trägereffekte nicht unbedingt eine Rolle spielen. Dagegen stehen Untersuchungen von *Hubbard et al.* [126], wonach die Aktivitätssteigerung nicht nur auf das Metall beschränkt, sondern auch vom verwendeten Trägermaterial abhängig ist. So zeigten zwar Al₂O₃-Träger eine Aktivitätssteigerung, die auf Al₂O₃-SiO₂-Trägern basierenden Katalysatoren jedoch nicht.

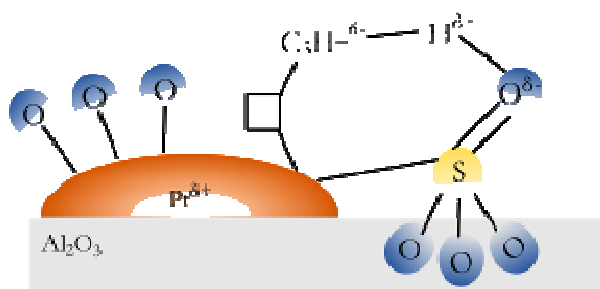


Abbildung 2-38 Mechanistische Vorstellung zur Propan-Oxidation in Anwesenheit von SO₂ durch Bildung von benachbarten kationischen und anionischen Spezies. [127]

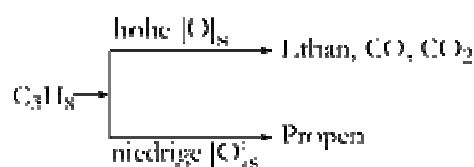
Zu den gleichen Ergebnissen gelangten auch *Burch et al.* [127]. Sie entwickelten einen Mechanismus, der die erhöhte Propan-Aktivität in Anwesenheit von SO₂ erklärt. Demnach führt die Zugabe von SO₂ an der Trägoberfläche zu einer elektronegativen Sulfat-Spezies. Befindet sich diese in der Nähe eines Platinpartikels, so ändert sich die Elektronendichte und es entsteht ein positiv geladener Metallpartikel. Die benachbarten kationischen und anionischen Seiten

erleichtern dann die der Propan-Oxidation vorgelagerte heterolytische C-H-Bindungsspaltung (vgl. Abbildung 2-38).

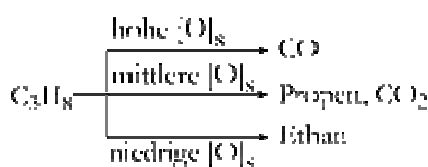
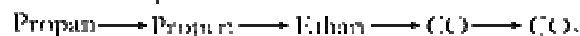
Hinze *et al.* [128] fanden heraus, dass die Verbrennung von Propan in An- bzw. Abwesenheit von SO_2 über verschiedene Zwischenstufen verläuft. So führt die Propan-Oxidation ohne SO_2 über die Zwischenstufen Propen, Ethan und CO zu CO_2 . Mit SO_2 dagegen besteht der erste Schritt in einem C-C-Bindungsbruch, so dass die Oxidation über die Zwischenstufen Ethan und CO läuft.

Auch hier wird die Bildung einer Sulfat-Spezies analog Abbildung 2-38 postuliert; dadurch entsteht an der Platin/Träger-Grenze ein saures Gegenion. Die Bildung eines Sulfats konnte mittels DRIFTS beobachtet werden.

Nachteilig wirkt sich SO_2 auf die NO_x -Reduktion mit Propan aus. Die Aktivierung von NO_x findet am Platin, die Aktivierung des Propans am Trägeroxid statt (vgl. Abbildung 2-26, Seite 29 und [72]). Schwefel blockiert diese Schnittstelle, der NO_x -Umsatz geht zurück.



Reaktionsweg



Reaktionsweg

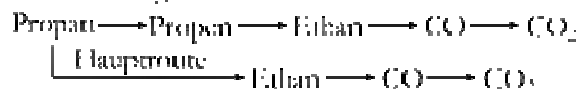


Abbildung 2-39 Propan-Oxidation über Pt/Al₂O₃ für geringe (low) und hohe (high) Beladung der Oberfläche mit Sauerstoff bei Abwesenheit von SO₂. [128]

Abbildung 2-40 Propan-Oxidation über Pt/Al₂O₃ für geringe (low) und hohe (high) Beladung der Oberfläche mit Sauerstoff bei Anwesenheit von SO₂. [128]

An 0,05 Gew.-%Pt-Katalysatoren, die nach der Kalzinierung nur über PtO₂-Spezies verfügen, konnte bei Arbeiten von Lee *et al.* [129] kein Propan-Umsatz festgestellt werden. Erst nach einer Vergiftung mit SO₂ (mit einer Gasmischung SO₂/O₂ im Verhältnis 1:1 bei 200 °C) fand ein Propan-Umsatz statt, der sich in den Größenordnungen eines nicht vergifteten Katalysators mit 9 Gew.-% Platin bewegte.

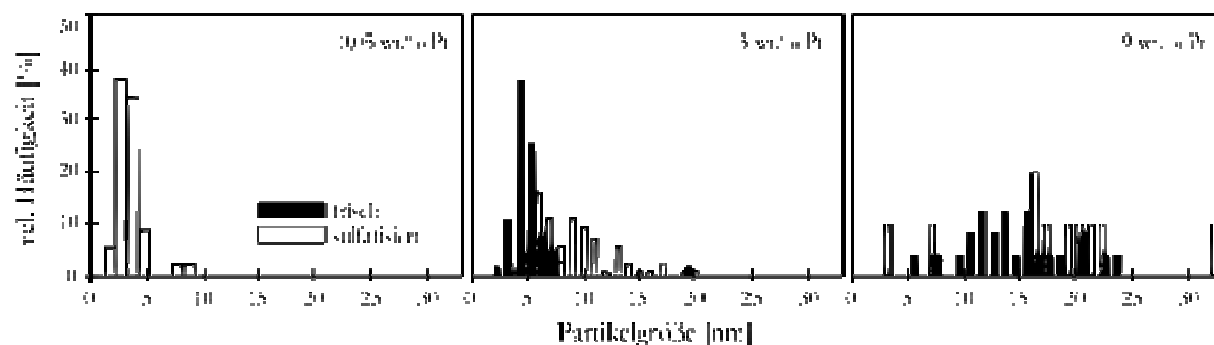


Abbildung 2-41 Pt-Partikelgrößenverteilung frischer und mit SO₂ vergifteter Pt/Al₂O₃-Katalysatoren. [129]

Katalysatoren mit Platinghalten über 0,05 Gew.-% Platin zeigten die Anwesenheit metallischen Platins und deutliche Umsätze an Propan. Durch die Vergiftung mit SO_2 wurden die kleinen PtO_2 -Partikel zu Platin reduziert und ein Sintern der Platin-Partikel fand statt (siehe auch Abbildung 2-41). Die Sulfatierung unterstützt also neben ihrem Einfluss auf die Morphologie und die chemischen Prozesse auch die Oxidation des Propans und erleichtert die dissoziative Chemisorption auf der Platinoberfläche und der Platin/Träger-Grenzfläche.

In einer späteren Arbeit von *Corro et al.* [130] wurde gezeigt, dass SO_2 im Gasstrom die Oxidation von Propan bei bis zu 300 °C hohen Temperaturen inhibiert. Über 300 °C wandelt sich der negative Einfluss des SO_2 in einen positiven um und die Oxidation von Propan findet statt.

Durch FTIR-Messungen konnte gezeigt werden, dass sich bei Temperaturen unter 300 °C eine adsorbierte SO_2 -Spezies an der Oberfläche befindet, die bei Temperaturen über 300 °C in eine Sulfat-Spezies überführt wird (siehe auch Abbildung 2-42 und Abbildung 2-43).

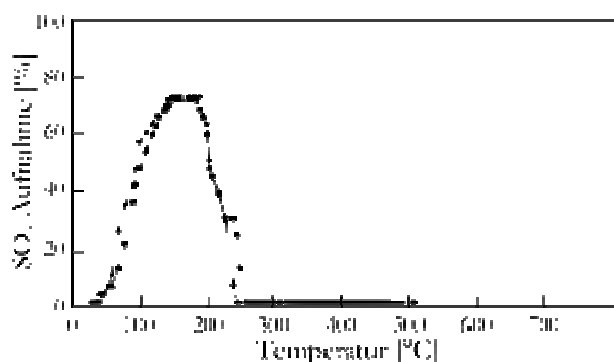


Abbildung 2-42 Temperaturprogrammierte SO_2 -Adsorption an (◆) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und (■) $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. [130]

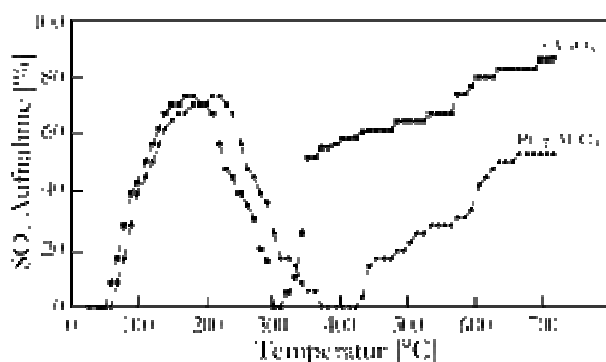


Abbildung 2-43 Temperaturprogrammierte Reaktion mit einem SO_2/O_2 -Gemisch an (◆) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und (■) $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. [130]

Es ist bekannt, dass SO_2 in Anwesenheit von Platin bei über 300 °C sofort in SO_3 umgewandelt wird [131]. Dieses SO_3 kann mit dem im Träger vorhandenen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ in Gegenwart von Platin weiterreagieren und zu einer Verstopfung der Poren des Trägers führen. Bei Verwendung von $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren wurde beobachtet, dass SO_2 zunächst an Pd-Partikeln chemisorbiert, dort zu SO_3 oxidiert und abschließend in einem Spill-Over-Prozess am Träger als $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ bindet [132]. Der negative Einfluss von SO_2 kann jedoch durch seine Entfernung aus dem Gasstrom wieder rückgängig gemacht werden [133]. Eine Regeneration des Katalysators scheint auch durch eine Behandlung mit einem N_2/H_2 -Gemisch möglich zu sein [134, 135].

Der positive Effekt von SO_2 auf die Oxidation von Propan kann nur festgestellt werden, wenn die hierfür notwendigen, an den Grenzflächen bei Temperaturen von über 500 °C gebildeten, Sulfate ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) vorhanden sind. Die Resultate lassen die Autoren darauf schließen, dass eine Vorbehandlung der Katalysatoren mit Schwefel bei 500 °C einen positiven Einfluss auf die Propan-Oxidation bei 25 bis 300 °C ausübt.

SO₂ besitzt weiterhin einen starken Einfluss auf die CO-Oxidation an Goldkatalysatoren. Wie *Ruth et al.* [136] zeigen konnten, nimmt in Anwesenheit von SO₂ im Reaktionsgasstrom die Aktivität des Au/TiO₂-Katalysators genau wie die Aktivität des Pt/TiO₂-Katalysators stark ab (siehe Abbildung 2-44). SO₂ im Reaktionsfeed sorgt bei dem Pt/TiO₂-Katalysator jedoch für einen größeren Umsatz an Propan während der Umsatz beim Au/TiO₂-Katalysator durch SO₂ kleiner wird (Abbildung 2-45). Der ungleiche Einfluss des SO₂ wird auf die unterschiedlichen Aktivierungsmechanismen zurückgeführt.

Bei Platinkatalysatoren findet die Oxidation auf der PtO_x-Oberfläche statt, CO und Sauerstoff können dort adsorbieren. Bei Gold jedoch wird der für die Oxidation notwendige Sauerstoff an der Gold/Träger-Grenzfläche adsorbiert und von dort aus zur Verfügung gestellt. Es wird vermutet, dass SO₂ diese Grenzfläche blockiert, da die Wechselwirkungen von SO₂ mit der Trägeroberfläche stärker sind als mit den Goldpartikeln.

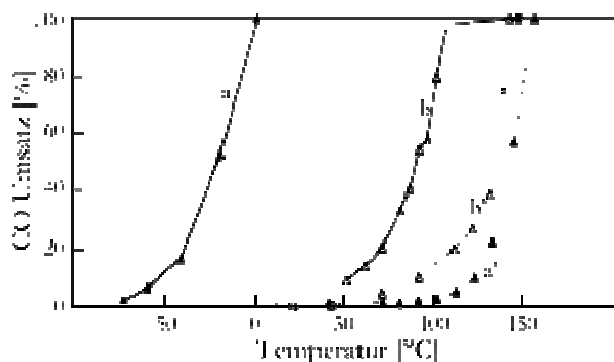


Abbildung 2-44 CO-Umsatz von Gold- und Pt/TiO₂-Katalysatoren vor und nach einer Sulfatisierung. Bedingungen: 100 mg Katalysator, 1 % CO in Luft, 33 mL/min Gesamtstrom. [136]

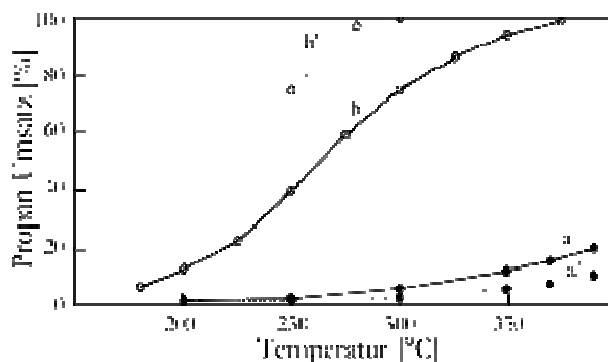


Abbildung 2-45 Propan-Umsatz von Gold- und Pt/TiO₂-Katalysatoren vor und nach einer Sulfatisierung. Bedingungen: 100mg Katalysator, 0,4 % Propan, 39,4 % Helium, Rest Luft, 33 mL/min Gesamtstrom. [136]

a=Au/TiO₂, a'=Au/TiO₂ sulfatisiert, b=Pt/TiO₂, b'=Pt/TiO₂ sulfatisiert;
Sulfatisierung: Dosierung von 0,05% SO₂ zum Gasstrom für eine Stunde.

Wasser übt bei der Oxidation von CO an Platinkatalysatoren einen positiven Effekt aus [137]. Dafür gibt es mehrere Gründe; so unterstützt Wasser im Feed die Wassergas-Shift-Reaktion; somit wird also mehr CO zu CO₂ umgesetzt (siehe auch Gleichung 2-23, Seite 16). Ein weiterer Grund besteht in der Ausbildung von Hydroxyl-Gruppen durch die Adsorption von Wasser auf dem Träger. Diese Hydroxyl-Gruppen sind bessere Oxidationsmittel als der adsorbierte Sauerstoff selbst und fördern somit den CO-Umsatz. Ein dritter Grund ist die Änderung des Verhältnisses von Pt⁰ zu PtO_x. Änderungen in diesem Verhältnis haben einen direkten Einfluss auf die Aktivität des Katalysators.

Ein großer Anteil an CO₂ im Gasstrom führt ebenfalls zu einer Verringerung der Aktivität der CO-Oxidation. Es ist bekannt, dass sich an reduzierbaren Metalloxiden Carbonate bilden, die

somit Stellen für die Sauerstoffadsorption blockieren. Bei niedrigen Temperaturen kann CO_2 auf Platin dissoziiert werden und somit den CO-Umsatz verringern.

Auch Wasser und Kohlendioxid haben einen Einfluss auf die Speicherkomponenten von Pt-Ba/ Al_2O_3 -Katalysatoren. Bei Vorhandensein von CO_2 und Wasser im Gasstrom werden Stickoxide nur an BaCO_3 -Spezies gebunden, wie von *Rohr et al.* [138] an in Motortestständen gealterten kommerziellen Katalysatoren gezeigt werden konnte. Wasser unterdrückt außerdem die Oxidation von NO zu NO_2 . Wird auf Wasser verzichtet und nur CO_2 zugeführt, findet auch im Al_2O_3 eine Speicherung von NO statt, jedoch werden nur 30 % der Barium-Spezies für die NO-Speicherung verwendet [139]. Ohne Wasser und ohne CO_2 nehmen alle Barium-Spezies an der Speicherung von NO teil und können nach fetten Zyklen wieder zu 100 % regeneriert werden. Dies ist beim Vorhandensein von CO_2 mit/ohne Wasser nicht der Fall. Bei Feeds ohne Wasser, aber mit CO_2 ist keine Verringerung der Dispersion der Pt-Partikel und der BET-Oberfläche festzustellen. Ein analoges Verhalten konnte auch an kommerziellen Katalysatoren beobachtet werden [138]; hier zeigte sich jedoch, dass bei sehr langen fetten Zyklen die Desulfatisierung zwar fast vollständig gelang, der Umsatz an NO bei tieferen Temperaturen jedoch geringer wurde als bei weniger drastischen Reduktionsbedingungen. Dies wird auf die Bildung schwer entfernbare BaS-Spezies zurückgeführt.

Auch bei Goldkatalysatoren übt Wasser in Anwesenheit von H_2 einen positiven und CO_2 einen negativen Einfluss auf die selektive CO-Oxidation (PROX) aus [140]. Der positive Effekt des Wassers wird auf die Umwandlung von Carbonat-Spezies in instabile Bicarbonat-Spezies und eine Förderung des Umsatzes an CO zurückgeführt. Die Meinungen bezüglich eines positiven Einflusses von Wasser gehen allerdings auseinander [109, 141, 142].

Debeila et al. [143] untersuchten die Aktivität von Au/ TiO_2 - und Au/ TiO_2 - In_2O_3 -Katalysatoren beim gleichzeitigen Vorhandensein von Wasser und CO in einem Feedstrom. Die Katalysatoren mit Indium zeigten etwas geringere Aktivitäten, konnten aber bis zu einer Temperatur von 500 °C ohne einen weiteren Aktivitätsverlust verwendet werden; diese Katalysatoren zeigten sich auch unempfindlich gegenüber Nachbehandlungen wie Reduzierung und Kalzinierung. Beide Arten von Katalysatoren zeigten unterschiedliche Aktivitätsbereiche, bei Temperaturen unter 264 K fand der CO-Umsatz hauptsächlich an den Goldpartikeln statt, bei Temperaturen über 264 K spielte der Träger eine größere Rolle.

(d) NO-Oxidation

Für die direkte Zersetzung von Stickoxiden eignen sich auch andere Katalysatoren, zum Beispiel auf der Basis von Zeolithen mit Platin, Palladium und Kupfer als Aktivkomponenten [144, 145]

und andere (Misch)-Oxide [146, 147, 148]. Im folgenden Abschnitt wird jedoch nur auf die in dieser Arbeit verwendeten Pt/Al₂O₃-Katalysatoren näher eingegangen.

Burch et al. [74] vermuten, dass unter sauerstoffreichen Bedingungen die NO-Oxidation am Pt/Al₂O₃-Katalysator nach einem Eley-Rideal-Mechanismus abläuft. Demnach reagiert NO aus der Gasphase mit dem auf der Platin-Oberfläche adsorbierten Sauerstoff. Der postulierte Mechanismus konnte in kinetische Untersuchungen unter anderem von *Olsson et al.* [149] bestätigt werden.

Mit der kinetischen Modellierung dieser Reaktion unter Berücksichtigung anderer Abgaskomponenten wie CO, CO₂ und H₂O beschäftigten sich auch *Crocoll et al.* [150]. Aus ihren Untersuchungen leiteten sie ein Reaktionsnetzwerk von insgesamt 16 Elementarreaktionen ab. Die Güte der Modellierung zeigt sich in einem Vergleich der gemessenen mit den berechneten NO- und NO₂-Konzentrationen (Abbildung 2-46, Seite 43).

Demnach ergibt sich sowohl für den NO-Verlauf als auch für die HC-SCR-Reaktion eine charakteristische Vulkankurve.

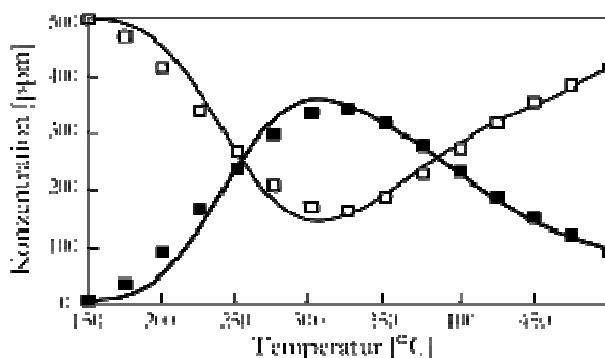


Abbildung 2-46 Vergleich der gemessenen und berechneten (--) NO (□) bzw. NO₂ (■)-Konzentrationen während der NO-Oxidation an Pt/Al₂O₃-Katalysatoren. [150]

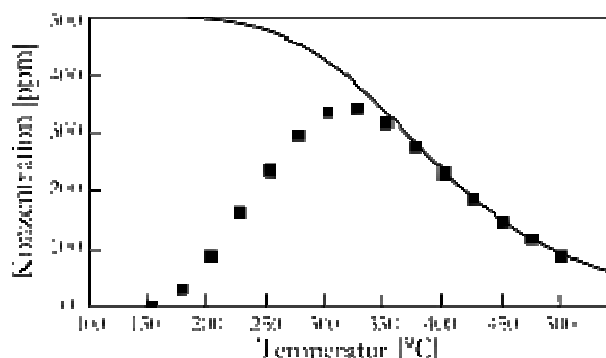


Abbildung 2-47 Vergleich der Thermodynamischen (--) und tatsächlich beobachteten NO₂-Konzentration während der NO-Oxidation an Pt/Al₂O₃-Katalysatoren. [150]

Bedingungen: 1 g Katalysator, 400 mL/min Gesamtstrom, 500 ppm NO und CO, 6% CO₂, H₂O, O₂.

Bei niedrigen Temperaturen ist die NO-Oxidation kinetisch kontrolliert, d.h. der NO₂-Anteil im Gleichgewicht steigt. Bei Temperaturen von 325 °C bis 350 °C gewinnt jedoch die Thermodynamik die Kontrolle über die Reaktion und erniedrigt die NO₂-Konzentration zugunsten des NO-Anteils (Abbildung 2-47, Seite 43).

Die NO-Oxidation über Pt/Al₂O₃ und Pt/SiO₂ scheint struktursensitiv zu sein [151]. Dies wurde in der Arbeit von *Schmitz et al.* durch unterschiedlich präparierte Katalysatoren gezeigt. Pt/SiO₂-Katalysatoren mit unterschiedlichen Beladungen an Platin, aber gleichen Dispersitäten zeigten verschiedene TOFs, also unterschiedliche Mengen an abgereagtem NO pro Aktivzentrum und Zeit. Sie waren auch aktiver als die zusätzlich eingesetzten Pt/Al₂O₃-Katalysatoren. Die auch in

anderen Arbeiten aufgeführte Beobachtung einer steigenden Aktivität der NO-Oxidation bei steigendem Platinpartikel-Durchmesser konnte bestätigt werden [152, 153, 154, 155]. Bei vielen der vorgestellten Untersuchungen wurde jedoch auf die Zugabe von SO₂ verzichtet.

2.6 Verwendete Katalysatortypen

Ein Teil der vorliegenden Dissertation beschäftigt sich neben dem Aufbau einer Anlage zur direkten Bestimmung der Light-Off-Temperaturen von Katalysatoren auch mit dem Einfluss verschiedener Präparationsparameter auf deren Aktivität.

Die große Zahl an Parametern, die während und nach einer Präparation die Eigenschaften eines Katalysators bestimmen, spannt ein weites Feld von Synthesestrategien auf. Neben Monographien zur Präparation spezieller Katalysatorsysteme geben die Arbeiten von *Schwarz et al.* [156], *Perego et al.* [157] und *Campanati et al.* [158] Einblicke in die Präparation von Katalysatoren.

Die folgende Zusammenfassung wird sich auf die in dieser Arbeit verwendeten Aktivkomponenten, Träger, Präparationen und Nachbehandlungen beschränken. Genaue Beschreibungen der durchgeführten Präparationsmethoden sind in Abschnitt 4.1 ab Seite 68 zu finden.

2.6.1 Katalysatorvorläuferverbindung und Präparationsmethode

Da Fonseca et al. [159] untersuchten den Einfluss von Präparationsmethoden auf die Dispersität und die Partikelgrößenverteilung. Die Katalysatoren wurden durch schrittweise Imprägnierungen oder durch Co-Fällung hergestellt, die Charakterisierung erfolgte mittels Wasserstoff-Chemisorption und TEM. Die Katalysatoren hatten einen Metallgehalt von 1 Gew.-% bis 9 Gew.-%. Es wurde gezeigt, dass sowohl die Methode der Präparation als auch das Verhältnis der eingesetzten Metalle und die Reihenfolge des Aufbringens der Selbigen zu sehr unterschiedlichen Resultaten führten; für die Präparationen wurden Metallchloride eingesetzt. Durch Chloride setzte aber ein erhöhtes Sintern der Metallpartikel bei Nachbehandlungen (sei es durch Kalzinieren oder Reduzieren) ein [160]. Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass Platin eine höhere Dispersität auf Al₂O₃ aufwies als Rhodium (Pt ~30 %, Rh ~4 %). Die bimetalischen Katalysatoren zeigten unter reduzierenden Bedingungen (H₂-Strom bei 773 K) starkes Sintern, und sie unterschieden sich je nach Metallgehalt und Präparationsreihenfolge deutlich voneinander. Wurde als Präparationsmethode eine Imprägnierung verwendet so erzeugte das Auftragen von Rhodium vor Platin höhere Dispersitäten beider Edelmetalle. Neben der Reihenfolge der Präparation hatten auch der gesamte Metallgehalt und das Verhältnis der einzelnen Komponenten einen nicht zu unterschätzenden Einfluss auf die Dispersität.

Von *van den Tillaart et al.* [161] wurden systematische Untersuchungen zu den Einflüssen von Träger und Katalysatorvorläuferverbindung auf die katalytische Aktivität von Diesel-Katalysatoren durchgeführt. Als Katalysatorvorläuferverbindungen fanden Hexachloroplatinsäure (H_2PtCl_6), Platinnitrat ($\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$) und Tetraaminplatin(II)hydroxid ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$) Verwendung. Als Träger wurden TiO_2 , ZrO_2 und zwei Formen von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ untersucht, von denen eine mit einem Hauptgruppenmetall dotiert ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$) und die andere rein war ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}$).

Die katalytische Aktivität wurde an frischen und gealterten Katalysatoren untersucht, die Charakterisierung erfolgte durch BET, CO-Chemisorption, XRD und TEM. Es wurde gezeigt, dass Wechselwirkungen zwischen Träger und Edelmetall-Vorläuferverbindung eine wichtige Rolle bei der Partikelgrößenverteilung spielen. Für die frisch präparierten Katalysatoren ergaben sich die in Tabelle 2-2 aufgeführten Werte.

Tabelle 2-2 Über XRD-Linienbreiten bestimmte durchschnittliche Partikelgröße in Abhängigkeit von Trägeroxid und Katalysatorvorläuferverbindung. [161]

Zustand	Katalysatorvorläufer- verbindung	Trägeroxid, Partikeldurchmesser d [nm]		
		ZrO_2	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$	TiO_2
Frisch	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$	-	9,3	18,2
	H_2PtCl_6	-	24,7	28,1
	Pt-Nitrat	-	25,8	24,4
Gealtert	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$	23,3	17,4	26,0
	H_2PtCl_6	28,8	26,1	24,1
	Pt-Nitrat	24,4	26,1	18,7

Alle Katalysatoren: 1,5 Ma.-% Pt; kalziniert unter Luft für 1 h bei 600 °C; gealtert unter Luft/10 % Wasser für 16 h bei 800 °C

Eine Alterung der Katalysatoren führte durchweg zu höheren Partikelgrößen und niedrigeren Aktivitäten. Die Light-Off-Temperaturen im Hinblick auf HC und CO hingen von der Größe der Platinpartikel ab. Abhängig vom Träger ließen sich zwei Verhaltensmuster beobachten: ZrO_2 -Träger zeigten einen fast linearen Anstieg zwischen Light-Off-Temperatur und Partikelgröße. Die anderen Träger zeigen eine Kurve mit einem Minimum bei einer durchschnittlichen Partikelgröße von ~30 nm.

Tabelle 2-3 LOTs für CO und HC und maximaler Umsatz von NO bei der entsprechenden Temperatur für frische und gealterte Katalysatoren. [161]

		ZrO_2			$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$			TiO_2		
		CO	HC	% NO / K	CO	HC	% NO / K	CO	HC	% NO / K
frisch	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$	453	509	42/523	445	504	38/523	594	592	9/623
	H_2PtCl_6	450	493	36/498	528	546	21/573	507	542	19/573
	Pt-Nitrat	456	503	38/523	495	543	14/573	500	520	31/523
alt	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$	495	547	20/573	545	517	37/523	533	547	17/573
	H_2PtCl_6	490	550	21/573	495	569	21/573	537	550	19/573
	Pt-Nitrat	477	547	22/573	520	557	21/573	531	546	18/573

Alle Katalysatoren: 1,5 Gew.-% Pt; kalziniert unter Luft für 1 h bei 600 °C; gealtert unter Luft/10 % Wasser für 16 h bei 800 °C; Testgas: 350 ppm CO, 117 ppm H_2 , 150 ppm C_6H_{14} , 270 ppm NO, 25 ppm SO_2 , 11 % CO_2 , 6 % O_2 , 10 % H_2O , 50.000 VVh^{-1} .

Die NO_x -Umsätze sind direkt mit den HC-Umsätzen verknüpft. Ein maximaler NO_x -Umsatz ist bei Katalysatoren zu beobachten, die die niedrigste HC-Light-Off-Temperatur aufweisen und

umgekehrt. Während der NO_x -Umsatz selbst nicht von der Partikelgröße abhängt, kann die Abhängigkeit des HC-Umsatzes von der Partikelgröße jedoch den NO_x -Umsatz beeinflussen.

Durch unterschiedliche Katalysatorvorläuferverbindungen kann auch die Eindringtiefe des Platins in den Al_2O_3 -Washcoat eines Monolithen beeinflusst werden [162]. Mit Platinnitrat hergestellte Katalysatoren zeigten eine geringe Eindringtiefe des Platins in den Washcoat, die mit H_2PtCl_6 hergestellten Katalysatoren wiesen dagegen eine gleichmäßige Verteilung des Platins auf (Abbildung 2-48). Es wurde auch beobachtet, dass Platinnitrat schneller und vollständiger adsorbiert als H_2PtCl_6 (Abbildung 2-49). Dieses Verhalten ist auf unterschiedliche Platinkomplexe zurückzuführen. Die $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ -Anionen können durch direkte Wechselwirkungen mit der Oberfläche und durch Cl-Ligandentausch mit den OH-Gruppen des Aluminiumoxids auf dem Träger verankert werden. Das Platinnitrat ist in der Lage, mit seinen terminalen, labilen H_2O -Gruppen und den OH-Gruppen des Aluminiumoxides Wechselwirkungen einzugehen. Platinnitrat selbst kann oligomere Komplexe bilden. Diese können wiederum mit schon adsorbierten Platinnitrat-Spezies auf dem Aluminiumoxid wechselwirken und für ein schnelleres Aufwachsen des Platins auf dem Träger sorgen.

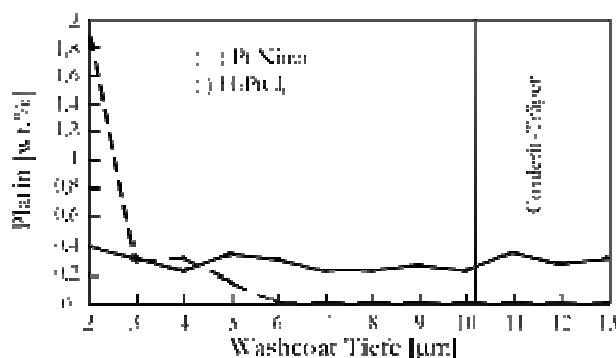


Abbildung 2-48 Eindringtiefe verschiedener Vorläuferverbindungen in den Washcoat; (—) H_2PtCl_6 , (---) Pt-Nitrat. [162]

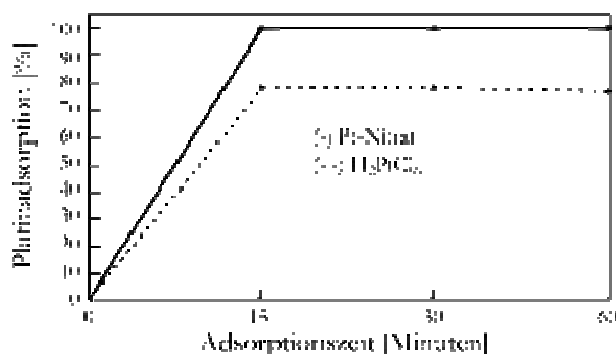


Abbildung 2-49 Adsorption verschiedener Vorläuferverbindungen in den Al_2O_3 -Washcoat; (—) Pt-Nitrat, (---) H_2PtCl_6 . [162]

Nicht nur die Vorläuferverbindungen selbst, auch die bei der Präparation verwendeten Lösungsmittel haben einen Einfluss auf die Morphologie der erhalten aktiven Spezies [163]. Durch die Präparation von $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - und $\text{Pt-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mit den Lösungsmitteln Wasser, Aceton und Ethanol konnten Katalysatoren mit gleichem Metallgehalt aber unterschiedlichen Dispersitäten erzeugt werden. Diese Katalysatoren zeigten in der Isomerisierung von n-Pentan, der Dehydrierung von Cyclohexan und dem Reforming von n-Octan sehr unterschiedliche Ergebnisse.

Die für $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ angewandten Methoden der Präparation mittels „Incipient Wetness“ oder Imprägnierung führen bei Gold-Katalysatoren nicht zum Erfolg, denn diese Methoden erzeugen in der Regel sehr große Partikel [164]. Durch das Verwenden chloridhaltiger Vorläufer-

verbindungen wie HAuCl_4 findet während der Präparation und bei der Nachbehandlung der Katalysatoren eine Agglomeration der Goldpartikel und eine Desaktivierung der Aktivzentren statt [165].

Die Leistungsfähigkeit von Katalysatoren auf der Basis von Gold ist in den meisten Fällen direkt an die Partikelgröße des Goldes auf dem verwendeten Träger gekoppelt. Kleinere Goldpartikel liefern insbesondere für die CO-Oxidation die größeren Aktivitäten [102, 166]; die Rolle der spezifischen Oberfläche des Trägers sollte jedoch nicht außer acht gelassen werden, wie *Moreau et al.* [167] zeigten. Hier erreichten die Katalysatoren mit einer spezifischen Oberfläche von $\sim 90 \text{ m}^2/\text{g}$ die höchste Aktivität bei der CO-Oxidation, wobei Katalysatoren mit einer spezifischen Oberfläche $> 200 \text{ m}^2/\text{g}$ eine geringere Neigung zur Desaktivierung zeigten.

Wie bei Platin ist auch bei Goldkatalysatoren beim Vorhandensein von Chlorid ein Sintern der Metallpartikel festzustellen, welches sich negativ auf die Leistungsfähigkeit des Katalysators auswirkt [168].

Deposition-Precipitation (DP) ist eine Methode, bei der die aktive Komponente [169] direkt aus der Lösung mit einem Reagenz auf den Träger aufgefällt wird. Wird Natronlauge als Fällungsreagenz verwendet, sind bei einem pH-Wert von 8 mit steigender Rührzeit eine immer größere werdende Belegung des Trägers mit Gold und eine Verringerung der Partikelgröße festzustellen. Es wird jedoch nicht die theoretisch mögliche Menge an Gold abgeschieden (8 Gew.-% möglich, gefunden max. 2,4 Gew.-%).

Die Zugabe von Magnesiumcitrat vergrößerte die auf dem Träger vorliegende Goldmenge auf bis zu 3,1 Gew.-% und verringerte die durchschnittliche Partikelgröße des Goldes von 1,8 nm auf 1,4 nm. Dieser Effekt wird auf eine Schutzfunktion des Magnesiumcitrats zurückgeführt. Es lagert sich auf dem Träger an und schützt somit die Goldpartikel vor dem Sintern; durch das Citrat wird auch teilweise Au(III) zu Au(0) reduziert.

Wird als Fällungsreagenz Harnstoff verwendet, schlägt sich die gesamte Goldmenge auf dem Träger nieder; dies geschieht innerhalb einer Stunde und trifft auch für kleinere Goldmengen in der Lösung zu. Längere Rührzeiten sowie eine Erhöhung der Harnstoffkonzentration, die Zugabe von Magnesiumcitrat und die Erhöhung der Fällungstemperatur führt zu engeren Partikelgrößenverteilungen und kleineren Partikeln.

Für die Fällung von Gold auf TiO_2 mittels Harnstoff (DPU) wurde von *Louis et al.* [169] der folgende Mechanismus postuliert. TiO_2 ist ein amphoterer Oxid, je nach pH-Wert der Lösung ist also eine Adsorption von Anionen oder Kationen möglich. Bei einem pH-Wert unterhalb des isoelektrischen Punkts (IEP) des TiO_2 , das heißt unterhalb eines pH-Wertes von 6, ist die Oberfläche durch die vorherrschende Oberflächenspezies OH_2^+ positiv geladen. Bei pH-Werten

über 6 ist die Oberfläche durch das Vorhandensein von O^- Spezies negativ geladen. Die Synthese findet nun bei einem pH-Wert von 2 statt, also ist die Trägeroberfläche positiv geladen. Durch Redoxreaktionen von Au^{3+} mit an Defektstellen vorhandenem Ti^{3+} entsteht elementares Gold. Die sich bildenden Goldkolloide weisen eine negative Oberflächenladung auf und wechselwirken somit mit der bei niedrigen pH-Werten positiv geladenen TiO_2 -Oberfläche. Der in der Lösung vorhandene Harnstoff zersetzt sich und setzt OH^- -Ionen frei, der pH-Wert der Lösung und Zahl neutraler OH^- -Spezies auf dem Träger steigen. Diese können mit den Goldkolloiden wechselwirken und mit dem Gold Oberflächenkomplexe ausbilden.

Auch durch ein Gold-Sol können aktive Katalysatoren hergestellt werden [170, 171]. Das Gold-Sol wird auf dem Träger immobilisiert. Zur Herstellung des Gold-Sols wird eine Goldvorläuferverbindung ($HAuCl_4$) unter basischen Bedingungen ($NaOH$) mit Reduktionsmittel ($NaBH_4$) und Stabilisator (Polyvinylalkohol) oder THPC (Tetrakis[hydroxymethyl]-phosphoniumchlorid, wirkt stabilisierend und reduzierend) versetzt. Der Träger wird unter Rühren in das Gold-Sol gegeben und thermisch nachbehandelt. Durch einen Vergleich der Aktivität bei der Oxidation von Alkoholen mit auf andere Arten hergestellten Katalysatoren konnte gezeigt werden, dass Katalysatoren mit ähnlichen Partikeldurchmessern gleiche Aktivitäten zeigten. Die Stabilisatoren und Reduktionsmittel haben auf die beobachtete Reaktion keinen Einfluss.

Grunwaldt et al. [142] konnten mittels Gold-Sol kleine Partikel im Bereich von 2-3 nm ohne die Verwendung von Stabilisatoren herstellen. Die Gold-Kolloide adsorbierten hier ähnlich wie bei der Deposition-Precipitation-Methode bei einem pH-Wert unter dem IEP der verwendeten Träger (TiO_2 , ZrO_2).

2.6.2 Träger

Xue et al. [172] widmeten sich in ihrer Arbeit der Rolle des Trägers, des Pt-Gehaltes sowie der Platindispersität auf die Oxidation von NO bzw. SO_2 . Als Trägermaterialien wurden SiO_2 , Al_2O_3 sowie ZrO_2 verwendet. Für beide Reaktionen erwiesen sich die Pt/SiO_2 -Katalysatoren am aktivsten, während die Verwendung von ZrO_2 zu Katalysatoren mit der niedrigsten Aktivität führte. Messungen mit Katalysatoren, die verschiedene Partikelgrößen enthielten, zeigten, dass die katalytische Aktivität bei der Verwendung von Pt/SiO_2 -Katalysatoren stark von der Partikelgröße abhängt, hier führen größere Partikel zu einer höheren spezifischen Aktivität. Gleiche Effekte zeigen auch Pt/ZrO_2 -Katalysatoren, während der Einfluss der Partikelgröße bei den Pt/Al_2O_3 -Katalysatoren geringer ausgeprägt ist. Durch die Dotierung von $\gamma-Al_2O_3$ mit einer Lösung aus Cer- und Zirkonium-Citrat und anschließender Kalzinierung wurde nanostrukturiertes

$\text{Ce}_m\text{Zr}_{1-m}\text{O}_2$ gebildet, welches neben einer auch bei hohen Temperaturen ($> 1000\text{ }^\circ\text{C}$) ausgeprägten Sauerstoffspeichereigenschaft den Träger stabilisiert [173].

Der Einfluss des Trägers steht auch in den Arbeiten von *Alexeev et al.* [174] im Mittelpunkt. Diese präparierten ausgehend von $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ als Vorläuferverbindung verschiedene Trägerkatalysatoren auf Basis von TiO_2 und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Testreaktion war die CO-Oxidation. Die aktivsten Platin-Katalysatoren wurden mittels FTIR, HRTEM, XPS und EXAFS charakterisiert. Durch die Verwendung von Al_2O_3 -Trägern konnten Partikelgrößen von durchschnittlich 0,9-1,1 nm erzielt werden. Aus EXAFS-Daten wurde deutlich, dass es während der CO-Oxidation in einem Luft-CO-Gemisch zu einer teilweisen Fragmentierung dieser Metallpartikel kommt. Auf diese Weise entstanden kleine Cluster von 4-6 Atomen, die positiv geladen sein können. Bei Verwendung von TiO_2 -Trägern wurden im Mittel größere Platin-Partikel von 2,6 nm erzeugt. Es konnte gezeigt werden, dass es beim TiO_2 zu Wechselwirkungen mit dem Metall kommt, wodurch die Elektronendichte des Platins erhöht wird. Die Folge war eine Schwächung der Pt-CO-Bindung, weshalb die Oxidationseigenschaften erhöht wurden. Weiterhin besitzen die TiO_2 -Träger die Eigenschaft, reaktive Sauerstoffspezies zu generieren oder zu stabilisieren, was zu einem zusätzlichen Aktivitätsgewinn führt. Beide Effekte erklärten die höhere Aktivität der Katalysatoren auf TiO_2 -Basis im Vergleich zum Al_2O_3 -Träger.

In Zusammenhang mit dem Träger stehen auch Versuche, die Säurestärke des Trägermaterials mit der katalytischen Aktivität der Katalysatoren zu korrelieren.

In zwei Artikeln untersuchten *Yazawa et al.* [175,176] den Einfluss der Säurestärke des jeweils verwendeten Trägers auf die katalytische Aktivität bei der Verbrennung von Propan. Die Arbeiten berichten, dass die Verwendung von sauren Trägern zu einer gesteigerten katalytischen Aktivität führte. Auf Basis von EXAFS-Experimenten wird dieses Verhalten mit der höheren Fähigkeit der sauren Träger den metallischen Zustand beizubehalten, begründet. Damit verbunden ist ein höherer Oxidationswiderstand der Platin-Partikel auf sauren Trägern.

Hubbard et al. [126] postulierten, dass die Säurestärke dennoch nicht der wichtigste Aspekt für die katalytische Aktivität in der Verbrennung von Propan ist. Auch *Burch et al.* [127] gelang es in ihren Arbeiten nicht, die Säurestärke der verwendeten Träger mit der katalytischen Aktivität zu korrelieren.

Garetto et al. [177] beschäftigten sich mit der Propan-Oxidation an Zeolith-Trägern. Es konnte festgestellt werden, dass die Verwendung von Zeolithen im Vergleich zu den herkömmlichen Pt/ Al_2O_3 -Katalysatoren als Trägermaterialien zu deutlich aktiveren Katalysatoren führte. Erklärt wird diese Aktivitätssteigerung mit einem alternativen Reaktionsort an der Träger-Oberfläche. Die im Vergleich zu anderen Trägern gesteigerte Fähigkeit der Zeolithe, Propan-Moleküle zu

adsorbieren ist dafür verantwortlich. Demnach wandert eine Sauerstoff-Spezies durch einen Spill-Over-Prozess vom Platin auf den Träger und reagiert dort mit dem Kohlenwasserstoff.

Ein weiteres Problem von Katalysatoren in der Autoabgaskatalyse ist die leichte Vergiftungsanfälligkeit durch den im Abgas vorhandenen Schwefel. *Fierro et al.* [178] konnten zeigen, dass durch die Wahl der Vorläuferverbindung und des Trägers die Widerstandsfähigkeit der präparierten Katalysatoren gegen Schwefel beeinflusst wird.

Die hohen Abgastemperaturen erfordern von den Katalysatoren ein großes Maß an thermischer Stabilität. Problematisch ist zudem der Einfluss auf die Performance des Katalysators. So kann bei höheren Temperaturen zum einen die Porenstruktur zusammenbrechen, zum anderen können Phasenumwandlungen auftreten (siehe auch Seite 18). So wandelt sich γ - Al_2O_3 bei hohen Temperaturen in das für die Katalyse aufgrund seiner geringen BET-Oberfläche ungünstigere α - Al_2O_3 um. Dieser Effekt wird dagegen bei der Präparation von Aluminiumoxiden eingesetzt, um die BET-Oberfläche einzustellen.

Um diesen Phänomenen entgegenzuwirken, werden den Trägern spezielle Stoffe zugesetzt, deren Aufgabe es ist, bestimmte Strukturen zu stabilisieren bzw. zu modifizieren. Demnach beschleunigt der Zusatz von Kalium oder Natrium den Sinterungsprozess. Dagegen hat der Zusatz kleiner Mengen von La_2O_3 , BaO und SiO_2 stabilisierende Wirkung. [28]

In Zusammenhang mit der Oxidation von Propan untersuchten *Yazawa et al.* [179] den Einfluss von Alkali- bzw. Erdalkalimetallen auf die katalytische Aktivität. Es konnte gezeigt werden, dass in oxidierender Atmosphäre der Oxidationswiderstand von Platin mit zunehmender Elektronegativität der Additive anstieg. Additive können demnach den Oxidationszustand des Edelmetalls beeinflussen und so auf die katalytische Aktivität einwirken.

Auch für andere Katalysatorsysteme sind solche Effekte zu beobachten. So konnten *Ghuloi et al.* [180] durch den Zusatz von Hauptgruppenmetalloxiden die Aktivität von Goldkatalysatoren für in der Abgaskatalyse relevante Reaktionen (z.B. CO- und HC-Oxidation) erhöhen.

Interessant für die Präparation von Katalysatoren mittels einer Fällungsmethode ist der „Isoelektrische Punkt“ (IEP). Hierbei wird mittels einer Titration der pH-Wert bestimmt, bei dem die Oberfläche eines Trägers keine Ladung mehr besitzt. Einen Überblick über die IEPs unterschiedlicher Träger geben verschiedene Publikationen [181, 182, 183]. Probleme bei der Bestimmung der IEPs sind nicht nur die verschiedenen Messmethoden wie zum Beispiel die Messung des ξ -Potentials, Titration mit verschiedenen Ionenstärken und die Ermittlung des pH-Werts der Suspension, sondern auch die großen Unterschiede in den erhaltenen Ergebnissen bei gleichen Versuchsbedingungen. Die Konsistenz der erhaltenen Daten hängt auch stark von der Reinheit der Proben [184], insbesondere ihrer Phasenreinheit [185], dem Messaufbau und dem

untersuchten Material ab. *Kosmulske* [186] zeigte, dass in unterschiedlichen Apparaten untersuchte Aluminium-Oxide eine enge Verteilung der erhaltenen Werte für den IEP ergeben. Für Titan- und Eisenoxide ergaben die Literaturergebnisse Gausskurven-ähnliche Verteilungen, wobei beim Vergleich von Rutil und Anatas keine Unterschiede ersichtlich waren. Für Zirkonium jedoch ergibt sich ein so breites Spektrum an unterschiedlichsten Ergebnissen, dass kein eindeutiger Trend abgeleitet werden kann.

2.6.3 Nachbehandlung und Alterung

Neben der Wahl des Trägers und der Katalysatorvorläuferverbindung spielt auch die Kalzinierungstemperatur für die Aktivität eines Autoabgaskatalysators eine wichtige Rolle. Geprägt ist die Auswahl einer geeigneten Temperatur von der Notwendigkeit, die Vorläuferverbindung vollständig zu zersetzen, um unerwünschte Nebenreaktionen durch Rückstände der Vorläuferverbindung zu vermeiden. Auf der anderen Seite darf die gewählte Temperatur jedoch auch nicht zu hoch sein, da es sonst zu beschleunigtem Sinterverhalten kommt. Gerade Platin besitzt die unangenehme Eigenschaft, bei hohen Temperaturen zu sintern [187].

Den direkten Einfluss der Kalzinierungstemperatur auf die Aktivität bei der Verbrennung von Alkanen studierten *Völter et al.* [188]. Als Alkan-Vertreter wurde n-Heptan eingesetzt. Es konnte gezeigt werden, dass bei Verwendung chlorfreier Vorläuferverbindungen die Kalzinierungstemperatur kaum Einfluss auf die katalytische Aktivität ausübt. Jedoch führen höhere Temperaturen zu einem starken Abfall der Platin-Dispersität.

Daß die Kalzinierungsbedingungen neben der Edelmetalldispersion auch die auf der Oberfläche vorherrschende Platin-Spezies beeinflussen, konnten *Schmal und Aurojo* [189] zeigen.

Ihre Untersuchungen widmeten sich dem Einfluss der Temperatur und des Luftflusses während der Kalzinierung auf die katalytischen Eigenschaften von Platin-Zeolith-Katalysatoren. Es konnte allgemein beobachtet werden, dass höhere Kalzinierungstemperaturen zu höheren Edelmetalldispersionen führen. Bei gleicher Kalzinierungstemperatur zeigt auch der Luftfluss einen Einfluss auf die Dispersion und die metallische Oberfläche. Beide Werte sind für die im Muffelofen kalzinierten Katalysatoren höher als die unter Luftfluss kalzinierten Katalysatoren. TPR Messungen wiesen darauf hin, dass eine Kalzinierung bei 550 °C im Muffelofen im Gegensatz zu den anderen Katalysatoren nicht zu einer Bildung von Platinoxid führte.

Zusätzlich durchgeführte Messungen mit einem Massenspektrometer zeigten für die niedrigeren Temperaturen eine unvollständige Zersetzung der Vorläuferverbindung an. Die dadurch entstehenden Platin-Spezies lagern sich bei einer anschließenden Reduktion zu größeren Partikeln

zusammen, was die niedrigeren Dispersionswerte im Vergleich zu den höheren Kalzinierungstemperaturen erklärt. Höhere Kalzinierungstemperaturen unterbinden die Agglomeration und führen daher zu höheren Dispersitäten (Abbildung 2-50).

Diese Studie macht noch einmal deutlich, dass die Suche nach der Kalzinierungstemperatur einen Optimierungsprozess darstellt. Auf der einen Seite muss die Temperatur so hoch gewählt werden, dass sich die Vorläuferverbindung vollständig zersetzt. Auf der anderen Seite sind zu hohe Temperaturen wieder ungünstig, da sie ein Sintern der Metallpartikel beschleunigen.

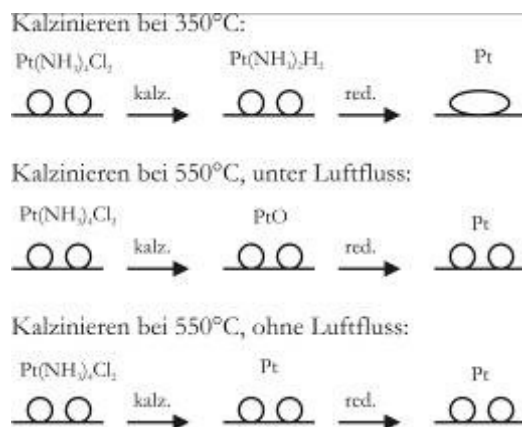


Abbildung 2-50 Auswirkung der Kalzinierungsbedingungen auf die vorherrschende Platin-Spezies. [189]

Zheng *et al.* [190] beschäftigten sich mit dem Einfluss der Kalzinierungstemperatur, der Präparationsmethode sowie des Metallgehaltes auf die katalytische Aktivität von Ag-Katalysatoren bei der Reduktion von Stickoxiden mit Propen. Die Katalysatoren wurden mittels Sol-Gel (SG), Imprägnierung (IM) und Co-Fällung („Co-precipitation“, CP) hergestellt und miteinander verglichen. IM und SG zeigen die höchsten Umsätze für NO_x . BET Messungen ergeben für beide Methoden viel höhere Werte ($180 \text{ m}^2/\text{g}$) als für CP ($70 \text{ m}^2/\text{g}$). Die Unterschiede zwischen SG und IM ließen sich nicht durch BET-Messungen erklären. Zur genaueren Untersuchung wurden daher XRD-Messungen durchgeführt, die belegen, dass die Unterschiede auf Porengrößenverteilung, Valenz, Morphologie und die Ag-Dispersion zurückzuführen sind.

Mit dem aktivsten Katalysator wurde anschließend der Einfluss der Kalzinierungstemperatur untersucht. Generell wurde festgestellt, dass mit steigender Kalzinierungstemperatur die BET-Oberfläche abnimmt ($500 \text{ }^\circ\text{C}$: $192 \text{ m}^2/\text{g}$, $800 \text{ }^\circ\text{C}$: $137 \text{ m}^2/\text{g}$). Eine Erhöhung der Kalzinierungstemperatur von $500 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $600 \text{ }^\circ\text{C}$ führte zu einer Erniedrigung der BET-Oberfläche um 10 %, während der maximale NO_x -Umsatz von 62 % auf 76 % anstieg. Der höhere NO_x -Umsatz wird außerdem bei einer niedrigeren Temperatur erreicht. Die Ergebnisse werden auf eine Steigerung der Dispersität bei höheren Temperaturen zurückgeführt. Eine Erhöhung der Kalzinierungstemperatur von $600 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $800 \text{ }^\circ\text{C}$ verringert zwar den Umsatz an NO_x , jedoch verschiebt sich der maximal mögliche NO_x -Umsatz zu niedrigeren Temperaturen. Erst beim

Übergang auf Kalzinierungstemperaturen $> 1000\text{ °C}$ verschlechtern sich beide Effekte, d.h. es werden niedrigere Umsätze bei höheren Temperaturen festgestellt. XRD-Messungen zeigen, dass sich die Unterschiede sowohl auf die Größe der Oberfläche als auch auf Veränderungen in der Kristallstruktur des Katalysators zurückführen lassen. Für die Auswahl der richtigen Kalzinierungstemperatur ist eine ungefähre Kenntnis der Zersetzungstemperatur der Vorläuferverbindung notwendig. Leider sind solche Werte nur sehr selten in der Literatur zu finden und ihre Bestimmung aufwendig.

Hietikko et al. [191] verglichen den Einfluss und die Auswirkungen verschiedener Parameter auf das Altern von Katalysatoren aus dem Labor mit Katalysatoren aus Motortestständen und Fahrzeugen. Untersucht wurden vor allem die Einflüsse der Alterungsatmosphäre (oxidierend unter Luft, reduzierend unter H_2 oder inert im N_2 -Strom), der Alterungstemperatur sowie der Alterungszeit. Allerdings wurde für die Behandlung der Laborkatalysatoren kein Wasser zugesetzt. Als Träger wurde, wie auch bei Fahrzeugen, $\text{Ce/Zr-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ eingesetzt. Zur Untersuchung der morphologischen Veränderung der Katalysatoren wurden Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) und BET-Analysen verwendet. Testreaktion war die Reduktion von NO in Gegenwart von CO.

Alle Katalysatoren erlitten bei Temperaturen ab 800 °C große Verluste an BET-Oberfläche, den stärksten Verlust zeigten dabei die unter oxidierenden Bedingungen gealterten Katalysatoren. Unter reduzierenden und inerten Bedingungen konnte bei Temperaturen um 1000 °C die Bildung von Aluminaten bei den im Teststand und im Fahrzeug gealterten Katalysatoren beobachtet werden.

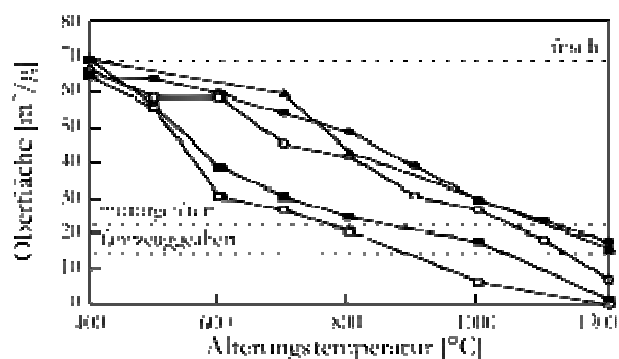


Abbildung 2-51 Vergleich der BET-Oberfläche von gealterten Laborkatalysatoren mit „realen“ Katalysatoren; 3h (○) bzw. 24 h (●) reduzierende, 3 h (■) bzw. 24 h (⊖) oxidierende und 3 h (▲) inerte Alterungs-Atmosphäre. [191]

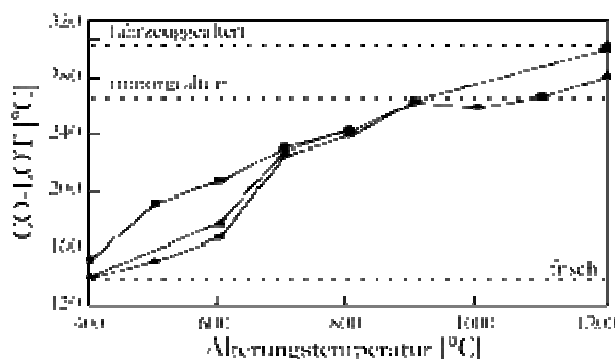


Abbildung 2-52 Vergleich der CO-Light-Offs von gealterten Laborkatalysatoren mit „realen“ Katalysatoren; (●) reduzierende, (■) oxidierende und (▲) inerte Alterungs-Atmosphäre, für jeweils 3 h. [191]

Das Entstehen dieser Aluminate unterbindet das Kristallwachstum und unterdrückt somit die Umwandlung des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. In oxidierender Atmosphäre konnte die Bildung von CeAlO_3 den Verlust an BET-Oberfläche nicht verhindern, da unter diesen Bedingungen das α -

Al_2O_3 vor dem CeAlO_3 gebildet wird. Dieser Verlust zeigte sich auch in der Verringerung des gemessenen Porenvolumens und einem Anstieg der Porengröße. Die XRD-Messungen jedoch zeigten, dass eine Behandlung unter reduzierenden Bedingungen für 24h den Phasenumwandlungen im realen Katalysator am ehesten entspricht. Wenn man jedoch Vergleiche über Porenvolumen und Oberflächen treffen möchte, entspricht eine Alterung von 3h unter reduzierenden Bedingungen bei 1200 °C mehr der Realität. Die Aktivität wiederum lässt sich nach Alterung für 3 h bei 1200 °C unter oxidierenden Bedingungen mit einem realen Katalysator in Einklang bringen. Abbildung 2-53 zeigt exemplarisch die bei Katalysatoren zur Minderung der Aktivität beitragenden Effekte.

Lassi et al. [192] untersuchten mittels XPS und Aktivitätsmessungen ebenfalls den Einfluss der Alterungsatmosphäre auf die Deaktivierung von bimetalischen Abgaskatalysatoren. Standen in den Arbeiten von *Hietikko et al.* [191] mehr die Einwirkung der Alterungsatmosphäre auf die Trägeroberfläche im Vordergrund, wurde von *Lassi et al.* auch der Einfluss auf den Oxidationszustand des jeweiligen Metalls mittels XPS untersucht; XPS-Messungen wurden nach jeder Alterungsbehandlung durchgeführt. Auf diese Weise konnte gezeigt werden, dass sich je nach Alterungsbedingungen ein unterschiedliches Oxidationsverhalten der jeweiligen Metalle ergibt. Wie in der vorgenannten Arbeit wurde die Alterung im Labormaßstab mit Alterungen unter realen Bedingungen verglichen. Hieraus ergab sich, dass das Altern im Labor am ehesten unter reduzierenden Bedingungen erfolgen sollte, um eine Vergleichbarkeit zu erhalten.

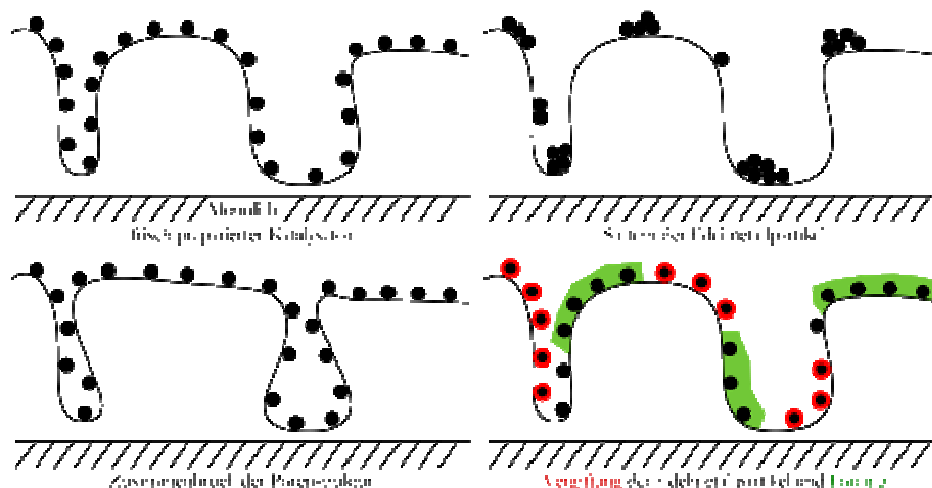


Abbildung 2-53 Mechanismen bei der Alterung von mit aktiven Komponenten belegten Washcoats.

Ein Nachteil obiger Arbeiten ist die fehlende Untersuchung des Einflusses von Katalysatorgiften wie SO_2 und Wasser auf die Alterungseigenschaften. Mit der Problematik dieser Einflüsse beschäftigten sich *Mowery et al.* [193]. Ihre Untersuchungen verdeutlichten, dass ein effektiver Aktivitätsverlust der Katalysatoren nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasser und SO_2 im Feedgas zu erreichen ist. Im trockenen, wasserfreien Gasstrom war die Aktivität für die frischen

und die gealterten Katalysatoren annähernd gleich. Als Grund hierfür wurde eine partielle Reversibilität der SO_2 -Deaktivierung bei Temperaturen von 733 K angeführt; bei 793 K ist sie dann sogar vollständig reversibel. Befand sich jedoch zusätzlich Wasser im Feedgas, so war ein irreversibler Aktivitätsverlust der Katalysatoren zu beobachten, der auch durch höhere Temperaturen nicht rückgängig gemacht werden konnte.

Martín et al. [194] untersuchten frische und in einem Kfz für 100.000 km gealterte Katalysatoren mit unterschiedlichen Reaktionen auf ihre Aktivität. Die Katalysatoren wurden mittels N_2 -Physisorption, XRD und ICP charakterisiert. Sie stellten fest, dass zwar Katalysatorgifte wie Ca, P und Zn am Eingang des Katalysators vermehrt auftreten, diese jedoch auf die katalytische Aktivität nur einen geringen Einfluss hatten. Als Hauptursache für den Verlust der Aktivität werden hauptsächlich thermische Prozesse wie Sintern, Washcoatverlust, Zusammenbruch der Trägerstruktur und Verflüchtigung der Aktivmetalle angeführt.

Galisteo et al. analysierten den Einfluss verschiedener Komponenten auf die Aktivität von unterschiedlich alten, aus Kfz entnommenen Katalysatoren [195]. Als Hauptursache für den Rückgang der Aktivität wurden wie in der Arbeit von *Zanon Zotin et al.* [196] Schwefel und Phosphor ausgemacht; sie kommen also zu ähnlichen Ergebnissen wie *Martín et al.* [194].

Von *González-Velasco et al.* [197] wurde versucht, die Alterungsvorgänge in einem TWC möglichst realitätsnah nachzustellen. Hierzu wurden unterschiedliche mono-, bi- und trimetallische Katalysatoren aus Platin, Palladium und Rhodium bei 900 °C mit einer Frequenz von 0,017 Hz abwechselnd einer reduzierenden (5,0 % CO , 10 % H_2O , in N_2) und oxidierenden (2,5 % O_2 , 10 % H_2O , in N_2) Atmosphäre unterworfen. Diese Frequenz entspricht der Geschwindigkeit, mit der eine Motorsteuerung das Kraftstoff/Luft-Gemisch regeln kann. Um auch die Überprüfung der Aktivität der Katalysatoren möglichst realitätsnah zu gestalten, wurde bei der Alterung mit einer Frequenz von 1 Hz abwechselnd ein reduzierender und ein oxidierender Gasstrom über die Katalysatoren geleitet. Zur Bestimmung der Breite des λ -Fensters wurde das Luft/Kraftstoffverhältnis bei 500 °C zwischen 14,13/1 und 15,13/1 variiert.

Die monometallischen Pd-Katalysatoren zeigten sich gegenüber der Alterung am widerstandsfähigsten, gefolgt von Platin und Rhodium. Dieser Effekt spiegelt sich auch bei den bimetallischen Katalysatoren wieder. Auch hier sind die Katalysatoren mit Palladium alterungsresistenter. Katalysatoren mit Platin/Rhodium vergrößern das λ -Fenster, doch ist dieser Effekt auch noch nach der Alterung zu beobachten.

Andersson et al. [198] versuchten, die Alterungserscheinungen von 80.000 und 160.000 Kilometer alten Katalysatoren auf den Labormaßstab zu übertragen. Sie kommen zu dem Schluss, dass thermische Alterung mit Wasser und SO_2 gut übertragen werden kann. Andere Einflüsse wie

Metallabrieb aus dem Motor, Streusalze oder im Motor verbrennendes Öl lassen sich im Labor dagegen schlecht nachstellen.

2.7 Patente

Hier kann nur ein kurzer Überblick über die unterschiedlichen Bereiche wie die Zusammensetzung der Katalysatoren, deren Platzierung und Anordnung im Abgasstrom sowie andere mechanische Maßnahmen und die Zeiträume gegeben werden, über die Patente erteilt werden.

Schon kurz nach der Einführung des Automobils zu Beginn des 20. Jahrhunderts beschäftigten sich Forscher mit der Problematik der Schadstoffreduktion. Bereits im Jahr 1909 wurde *Frenkel* [199] ein Patent zur Beseitigung „unangenehmer Gerüche“ aus dem Abgasstrom von Automobilen und anderer Motoren erteilt. Schon zu diesem Zeitpunkt wurde Platin auf Basis von Platinchlorid als Aktivkomponente verwendet, auch die Immobilisierung des Platins auf durchlöcherter Kaolin- oder Asbestscheiben ähnelt der heute angewandten Methode der Tränkung von einem mit Washcoat beschichteten Monolithen. Zur sicheren Umsetzung der Schadstoffe findet eine Verdünnung des Abgases mit Luft statt, auch sind Parallelen zur heute noch praktizierten Abgasrückführung erkenntlich. Die in dem Patent zusätzlich erwähnten Metalle wie Kupfer und Nickel werden noch heute für Abgaskatalysatoren verwendet. Auch Palladium [200] fand in den ersten Autoabgaskatalysatoren Verwendung.

Einen ähnlichen Weg geht auch *Barker* [201]. Auch hier wird der Abgasstrom mit Luft verdünnt, die durch eine an den Motor montierte Pumpe zur Verfügung gestellt wird. Der Katalysator besteht in diesem Patent aus einer Kupfer/Mangan/Blei-Legierung, die sich in unterschiedlich langen Rohren am Ende des Abgasstroms befindet.

Es war zwar bekannt, dass Platin auf oxidischen Trägern wie SiO_2 einen effektiven Oxidationskatalysator darstellt, diese Eigenschaft stand damals jedoch aufgrund der Einfachheit der Motorsteuerung nur bei sehr hohen Temperaturen zur Verfügung. Bei niedrigen Temperaturen adsorbierten diese Katalysatoren zwar das Kohlenmonoxid und die Kohlenwasserstoffe, gaben sie aber beim Steigen der Temperatur ab ohne sie umzusetzen. Die *Deutsche Glühlicht – Auergesellschaft mbH* [202] setzte deshalb für den Bereich tieferer Temperaturen das heute noch in Gasmasken verwendete Hopcalite, ein Mischoxid aus zum Beispiel 50 % MnO_2 , 30 % CuO , 15 % Cobaltoxid und 5 % Ag_2O [16], ein. Neben der Verwendung von Hopcalite für tiefe Temperaturen wurde auch das heute noch angewendete elektrische Beheizen des Gasstroms vorgestellt. Einen ähnlichen Weg beschreiben heutzutage Firmen wie *Umicore* [203] durch das Einspritzen von zusätzlichem Kraftstoff vor den Katalysator und *Emitec* [204] durch die

direkte Erwärmung von metallischen Katalysatorträgern mittels Strom. Der Anstieg der Abgastemperatur kann auch durch Drosseln der Luftzufuhr, nachträgliches Injizieren von Treibstoff, Erhöhung des Staudrucks des Abgasstroms, Ändern des Getriebes und Abschalten des Ladeluftkühlers induziert werden. Da durch diese Maßnahmen der Verbrauch an Treibstoff erhöht wird, findet deren Einsatz nur beim Unterschreiten der Zündtemperatur statt. Auf diese Weise kann auch ein stark gealterter Katalysator die jeweiligen Abgasbestimmungen einhalten. [205]

Die Benutzung von Aluminiumoxiden tauchte in den 1930er Jahren auf. Erste Katalysatorsysteme auf Basis von Legierungen und Mischoxiden waren nicht temperaturstabil genug und die Verwendung von Platin zur Umsetzung aller Schadstoffe war mit den damaligen Techniken zu teuer. Durch Aluminiumoxide standen Katalysatoren zur Verfügung, die auch bei Temperaturen von über 1000 °C noch ihre Funktion erfüllten. Die Dotierung des Aluminiumoxides mit TiO_2 , SiO_2 und anderen Oxiden erzeugte Katalysatoren, die statt bei 500 °C (reines Al_2O_3) schon bei 350 °C aktiv waren. Die Zugabe von Kupfer und Mangan zu Aluminiumoxiden erzeugte Katalysatoren, die schon bei Temperaturen unter 160 °C Aktivität zeigten [206].

Noch in den 1940er und 50er Jahren wurde Hopcalite in Abgassystemen verwendet [207], dieses wurde aber im Laufe der folgenden Jahre durch Platin [208, 209] und Palladium [210] auf Aluminiumoxid verdrängt. Bis in die 1970er Jahre waren hauptsächlich Schüttgutkatalysatoren in Gebrauch [211], da trotz des hohen Druckverlustes durch die Schüttung keine Monolithen hergestellt werden konnten, die den Ansprüchen im Abgasstrom genügt hätten.

Dies änderte sich Mitte der 1970er, als *Corning* [212,213] Monolithe auf Basis von Cordierit im großen Maßstab herstellen konnte. Von da an fanden immer mehr Monolithe [214,215] als Katalysatorträger Verwendung.

Aufgrund der global immer strenger werdenden Abgasgrenzwerte ist ab Mitte der 1970er in den Patenten ein Trend zu Katalysatoren zu erkennen, die neben Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen auch Stickoxide reduzieren [216, 217].

Es gibt nun vermehrt Patente, in denen Zeolithe als Träger genutzt werden [218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225]. Dies ist auch auf den steigenden Anteil an Dieselmotoren zurückzuführen. Damit einhergehen immer mehr Patentanmeldungen für auf Dieselabgas abgestimmte Katalysatoren auf Basis von Platin/ Al_2O_3 [226, 227] und -/ SiO_2 [228, 229], Kombinationen aus Pt/Pd/Rh/Ru auf unterschiedlichsten Mischoxiden [230, 231, 232, 233, 234], mit dem Zusatz von Heteropolysäuren [235], und auch Gold wird als Aktivmetall für die Reduktion der Schadstoffe eingesetzt [236]. Durch Dotieren der Goldkatalysatoren auf Basis von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ -Mischoxiden mit Spinell-bildenden Übergangsmetallen wie Cobalt (als Co_3O_4)

und Eisen (als Fe_3O_4) wird das Gold stabilisiert und so ein Sintern der 2 bis 5 nm großen Goldpartikel unterbunden. Durch den Zusatz von TiO_2 konnte die Reaktivität weiter gesteigert [237] und durch den Zusatz von MoO_3 die Schwefelresistenz [237, 238] erhöht werden.

Es werden auch unterschiedliche Anordnungen und Kombinationen der Washcoats und Aktivmetalle auf den verwendeten Monolithen [239, 240, 241], verschiedene Methoden der Nachbehandlung [242] (siehe Kapitel 2.6) und andere Katalysatorsysteme auf Basis von Perowskiten [243], V_2O_5 [244] und Iridium [245] zum Patent angemeldet.

Durch Dotierungen mit anderen Oxiden und Metallen werden die Standzeiten und Aktivitäten weiter gesteigert und die Temperaturfenster der Oxidationen erweitert [246]. Bei Platin/ Al_2O_3 -Katalysatoren beispielsweise konnte durch den Zusatz von Magnesium- und Zirkoniumoxid das Temperaturfenster für die NO_x -Umwandlung ausgedehnt werden [247], der Zusatz von Cer [248] und Alkalimetalloxiden führte zu einer Verbesserung der Standzeit [249] und der Schwefelresistenz [250, 251].

Die Zahl der Patente für die Reduktion der Stickoxide mittels Hilfsstoffen wie Ammoniak [252, 253], Harnstoff [254, 255] und Kohlenwasserstoffen aus mitgeführtem Kraftstoff [256] ist nahezu unüberschaubar, es werden der Übersichtlichkeit halber nur wenige Patente beispielhaft benannt. Allen gemein ist jedoch die Verwendung von Platin und/oder Palladium auf einem oxidischen Träger.

Auch auf dem Gebiet der Anordnung und Größe der Katalysatoren im Abgasstrom gibt es eine große Anzahl von Patenten. Die Firma *Johnson Matthey* [254] beispielsweise patentierte die Teilung des Abgasstroms in 2 gleiche Ströme. Ein Strom wird durch einen Oxidationskatalysator auf Platin-Basis, der andere Teil durch einen Oxidationskatalysator auf Palladium-Basis geleitet. Dadurch entsteht im Abgasstrom idealerweise ein Gemisch, welches NO und NO_2 im Verhältnis 1:1 enthält. Dieses Gemisch lässt in einem SCR-Katalysator anschließend optimal zu N_2 umsetzen.

Es gibt auch Maßnahmen, die den NO_x -Reduktionskatalysator kühlen, um den NO -Umsatz im Maximum zu halten [257].

Andere Patente beinhalten eine Verbesserung der Reduktion der Schadstoffe durch bessere Zerstäubung der Abgase vor den Katalysatoren [258] und die Verwendung eines Katalysators mit metallischem Träger vor einem Katalysator mit keramischem Träger [259, 260]. Der metallische Träger heizt sich schneller auf und zündet somit früher, während der keramische Träger die entstehende Wärme besser speichert und somit während eines Stopps nicht so schnell auskühlt.

3 Aufgabenstellung

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung eines Messstandes zur direkten Bestimmung der Light-Off-Temperaturen (LOTs) und Light-Off-Kurven (LOK) von pulverförmigen Katalysatorproben bei hohen Raumgeschwindigkeiten. Hierbei sollten die Vorgänge, die während des Kaltstarts eines Motors stattfinden, mit einer minimalen Menge an Katalysator (~100 mg) möglichst realitätsnah abgebildet werden. Dies bedeutet, dass ein Reaktor entwickelt werden musste, der sich innerhalb von ungefähr 3 Minuten auf 500 °C aufheizen und zur Erhöhung der Messzyklenzahl möglichst schnell wieder auf Zimmertemperatur abkühlen lässt.

Zur direkten Bestimmung der LOK ist eine hohe Messfrequenz notwendig. Damit einher gehen die Auswahl einer passenden schnellen Analytik für einen Testgasstrom aus verschiedenen Komponenten (in diesem Fall ein auf reine Gasmessungen angepasstes FT-IR-Spektrometer) und einer computerbasierten Anlagensteuerung, die Messfrequenzen von rund 1 Hz zulässt.

Für eine LOK beziehungsweise eine Temperaturrampe fallen somit pro zu beobachtender Komponente über 300 Konzentration/Zeit- und Temperatur/Zeit-Datenpaare an.

Zur Erhöhung des Probendurchsatzes und für den direkten Vergleich von Katalysatoren untereinander war auch eine Erweiterung des Messstandes auf 5 Reaktoren erwünscht. Damit einher ging aber auch eine Verfünfffachung des Datenvolumens. Mit dem endgültigen Aufbau sollte es möglich sein, über Nacht mehr als 30 Aufheiz- und Abkühlzyklen pro Reaktor durchführen zu können.

Aus Arbeiten anderer Arbeitsgruppen [261] sind stark parallelisierte Messeinrichtungen bekannt, in denen mehr als 100 verschiedene Katalysatoren in unterschiedlichen Reaktionen auf ihre Aktivität untersucht werden können; die Messbedingungen an sich (geringe Raumgeschwindigkeiten, keine Temperaturrampen) geben die Realität jedoch nur eingeschränkt wieder. Bisher bekannte Systeme erlauben zwar die Ausführung von Heizrampen oder die zyklische Ansteuerung mehrerer Reaktoren [262]; eine komplett automatisierte, zyklische Fahrweise ist bis jetzt jedoch nicht bekannt.

Durch die hohe Messfrequenz fallen von der Analytik und der Anlagensteuerung Datensätze mit bis zu 80.000 Zeilen an, die eine Auswertung von Hand unmöglich machen. Erste Auswertungen von Hand für nur 20 Zyklen dauerten für zwei Messungen fast zwei Tage. Es war also notwendig, die Auswertung zu automatisieren. Hierbei wurde auf die direkte Bestimmung der LOTs und LOK während der Messung verzichtet und die Aufzeichnung und anschließende halbautomatische Auswertung der aufgezeichneten Daten vorgezogen.

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Messergebnisse und zur Validierung des Messvorgangs an sich fanden umfangreiche Messungen mit zwei von der Firma Heraeus zur Verfügung gestellten Referenzkatalysatoren mit 1,41 Gew.-% Platin auf Aluminiumoxid statt.

Die Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Nachbehandlung in diesem System fand durch Vergleiche mit ähnlichen im Arbeitskreis vorhandenen Einrichtungen mit selbst präparierten Katalysatoren statt.

Nach der Entwicklung eines derartigen, bislang in der Literatur noch nicht beschriebenen Reaktorsystems bestand ein weiteres Ziel in der Untersuchung des Einflusses von verschiedenen Katalysatorvorläuferverbindungen und Trägern auf die LOTs.

Hierzu wurden die Temperaturen ermittelt, bei denen die Katalysatoren 10 % (T_{10}), 50 % (T_{50}) und 90 % (T_{90}) Umsatz an Kohlenmonoxid und Propan zeigten. Des Weiteren wurde rein qualitativ der Verlauf der NO-Konzentration während einer Messung untersucht.

Einhergehend mit der Präparation von Katalysatoren auf Basis verschiedener Katalysatorvorläuferverbindungen und Träger wurden auch die Präparations- und Nachbehandlungsmethoden variiert und durch unterschiedliche Charakterisierungsmethoden versucht, die Unterschiede in den LOTs zu erklären.

4 Experimenteller Teil

4.1 Katalysatorpräparation

Dieser Abschnitt beschreibt die während der Arbeit verwendeten Präparationsmethoden. Der überwiegende Teil der verwendeten Katalysatoren wurde mittels „Incipient Wetness“ auf Basis unterschiedlicher Platin-Vorläuferverbindungen und Träger präpariert. Variiert wurden die Nachbehandlungen, die Trocknungsmethoden und die Metallgehalte. Weitere angewandte Methoden waren die Imprägnierung und die Fällung von Katalysatoren. Für die Gold-Katalysatoren fand außerdem die Gold-Sol-Methode Verwendung.

4.1.1 Platinkatalysatoren

Für die Präparation wurden 3 flüssige Platin-Vorläuferverbindungen (siehe Tabelle 4-1) und verschiedene oxidische Träger (siehe Tabelle 4-2) verwendet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die verwendeten Vorläuferverbindungen mit Pt-A, -B und -C abgekürzt.

Die Träger (bis auf Al_2O_3 -6) und Vorläuferverbindungen wurden von der Firma Heraeus zur Verfügung gestellt.

Tabelle 4-1 Übersicht über die verwendeten Platin-Vorläuferverbindungen.

Platin-Vorläuferverbindung		Platin-Gehalt [Gew.-%]
Platin-Nitrat-Lösung, Pt-A	1. Charge	15,31
	2. Charge	15,22
Platin-Sulfit-Lösung, Pt-B		9,41
Platin-Lösung mit einem organischen Rest, Pt-C		8,71

Auf die sonst übliche Nomenklatur der Katalysatoren, in der der Gewichtsanteil der Metallkomponente, des Trägers und eventuelle Nachbehandlungen im Namen angegeben werden, wurde im Falle der Platin-Katalysatoren verzichtet. Der ohnehin größte Teil der Katalysatoren besitzt einen Gewichtsanteil von 1,5 Gew.-% Platin. Aufgrund der automatisierten Auswertung und der besseren Übersichtlichkeit bekamen die präparierten Katalysatoren durchgehende Chargen-Nummern (K001, K002, ...). Wenn eine Nachbehandlung eines Teils einer Charge stattfand, wurde der entsprechenden Chargennummer ein Kleinbuchstabe angefügt. Somit wurden zum Beispiel aus jeweils zwei mal 250 mg K008, die an unterschiedlichen Tagen kalziniert wurden, die Katalysatoren K008a und K008b. Eine Liste der für diese Arbeit relevanten Katalysatoren befindet sich im Anhang.

(a) Porenvolumen

Die meisten Platin-Katalysatoren wurden mit der „Incipient Wetness“ (=“beginnende Feuchte“) Methode hergestellt. Bei dieser Methode wurde die gewünschte Menge an Vorläuferverbindung in einer dem Porenvolumen des Trägers entsprechenden Flüssigkeitsmenge gelöst. Diese Lösung wurde dann auf den Träger gegeben.

Tabelle 4-2 Verwendete Träger mit ihren Eigenschaften.

Träger	BET-Oberfläche [m ² /g]		Porenvolumen [mL/g]	
	Eigene Messung	Heraeus	Eigene Messung	Heraeus
Al ₂ O ₃ -1	148	149	0,94	
Al ₂ O ₃ -2	130	141	0,91	
Al ₂ O ₃ -3	150	153	1,36	0,85
Al ₂ O ₃ -4	96	106	1,29	1,16
Al ₂ O ₃ -5	63	76	0,93	
Al ₂ O ₃ -6			1,25	
Al ₂ O ₃ -7			1,23	
TiO ₂ -1	105	101	0,71	
Referenzkatalysator			1,16	

Nach der Trocknung erfolgte eine Nachbehandlung durch so genanntes Kalzinieren, um schließlich die Aktivkomponente zu erzeugen. Im Fall der hier verwendeten flüssigen

Vorläuferverbindungen mussten diese also auf das Porenvolumen der für die Präparation verwendeten Trägermaterialien verdünnt werden.

Um die Präparation reproduzierbar durchführen zu können war es wichtig, das genaue Porenvolumen der verwendeten Träger zu kennen. Das Porenvolumen wurde durch Titration mit Wasser bestimmt. Hierzu wurde der zu bestimmende Träger für 3 h bei 300 °C im Trockenschrank getrocknet, um sämtliche Feuchtigkeit und eventuelle organische Rest aus den Poren zu entfernen.

Anschließend wurde eine definierte Menge Träger (vorzugsweise 1 g) in ein Schnappdeckelglas überführt, der Träger mit Hilfe einer Kolbenhubpipette (Fa. Eppendorf, 1000 µl) schrittweise mit Wasser versetzt und nach jeder Zugabe von Wasser mit einem Spatel homogenisiert, um die Feuchtigkeit gleichmäßig über den Träger beziehungsweise die Poren zu verteilen. Die Wasserzugabe wird solange fortgesetzt, bis der Träger erkennbar feucht ist und anfängt an der Wand des Schnappdeckelglases zu kleben.

Die auf diese Weise bestimmten Porenvolumen für die verwendeten Träger sind mit den übrigen Trägereigenschaften in Tabelle 4-2 wiedergegeben.

(b) Incipient Wetness

Das Vorgehen bei der Präparation nach der „Incipient Wetness“-Methode wird im Folgenden am Beispiel des Katalysators K009 kurz erläutert.

Es sollten insgesamt 10 g eines Katalysators mit 2,5 Gew.-% Platin auf Al_2O_3 -1 mit der Vorläuferverbindung Pt-A präpariert werden. Zunächst musste der Träger getrocknet werden; dies geschah unter den Bedingungen, die auch für die Bestimmung des Porenvolumens angewandt wurden (3 h bei 300 °C im Trockenschrank). Für 10 g Katalysator mit 2,5 Gew.-% Platin waren 9,75 g getrockneter Träger Al_2O_3 -1 notwendig. Für die Bestimmung der benötigten Mengen an Träger, Vorläuferverbindung und Wasser wurde eine Auswertungsroutine erstellt, die die benötigten Menge nach der Angabe des Porenvolumens, des gewünschten Anteils an Platin und der gewünschten Gesamtmasse an Katalysator ausrechnete (siehe Anhang).

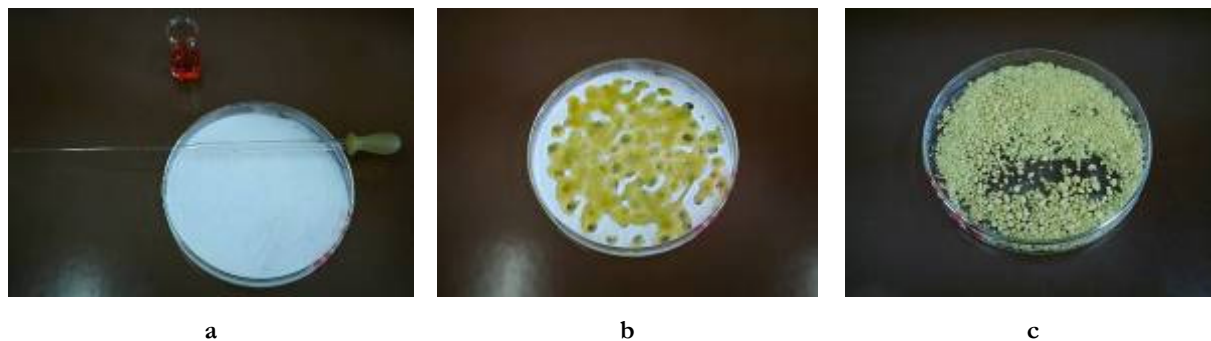


Abbildung 4-1 Schritte a, b, und c der „Incipient Wetness“-Präparation.

Dieser Träger (Al_2O_3 -1) hatte ein Porenvolumen von 0,935 mL/g (siehe Tabelle 4-2), es wurden also insgesamt 9,1163 mL Wasser benötigt, um die Poren der verwendeten Trägermenge vollständig zu füllen. Für den zu präparierenden Katalysator mit 2,5 Gew.-% Platin benötigte man für 9,75 g Träger 1,0625 mL der Vorläuferverbindung Pt-A.

Diese Menge an Pt-A wurde mit 8,0538 mL Wasser zum benötigten Gesamtvolumen von 9,1163 mL verdünnt. Der in eine Petrischale überführte Träger (Abbildung 4-1, a) wurde nun unter Zuhilfenahme einer Pasteurpipette gleichmäßig mit der Vorläuferverbindungslösung (Abbildung 4-1, b) berieselt und anschließend mit einem Spatel homogenisiert (Abbildung 4-1, c).

(c) Imprägnierung

Das Vorgehen bei einer Präparation mittels Imprägnierung ähnelt dem Vorgehen bei einer Präparation nach „Incipient Wetness“. Auch hier wurde der Träger getrocknet und die Menge der für den Metallgehalt benötigten Vorläuferverbindung mit Hilfe der oben erwähnten Auswertungsroutine bestimmt. Der Träger wurde jedoch mit der 5-fachen, dem Porenvolumen entsprechenden Menge an Wasser getränkt und für 10 Minuten im Ultraschallbad homogenisiert, um eventuell vorhandene Luft aus den Poren zu vertreiben.

Anschließend wurde die Wasser-/Träger-Suspension mit der Vorläuferverbindung versetzt und für 10 Minuten mit einem Magnetrührer gerührt. Nach zwei weiteren Stunden wurde der Katalysator abfiltriert.

(d) Fällung

Zur Fällung von Katalysatoren wurde der Träger in einem Becherglas emulgiert vorgelegt und unter Rühren mit der Vorläuferverbindung versetzt. Anschließend erfolgte die Zugabe des Fällungsmittels. Während der Arbeit wurde versucht, Katalysatoren durch Fällen mit Harnstoff und mit Bariumhydroxid-Lösung herzustellen.

Fällung mit Harnstoff

Es sollten 5 g Katalysator mit 1,5 Gew.-% Platin hergestellt werden. Zunächst wurden Blindversuche durchgeführt um zu sehen, ob sich mit Harnstoff überhaupt Platin aus Platinnitrat-Lösung fällen lässt. Durch Hinzugabe von Harnstoff zu einer heißen Lösung ($> 80\text{ }^\circ\text{C}$) zersetzt sich dieser zu Ammoniak und CO_2 . Der entstehende Ammoniak erhöht den pH-Wert und sorgt somit für die Fällung des Metalls. Der pH-Wert wurde während der Versuche laufend mit einer pH-Elektrode (Firma Hanna instruments, Typ „pH 213“) überprüft.

Es wurden mehrere Versuche mit unterschiedlichen Mengen an Harnstoff (bis zu 120 g) durchgeführt. Obwohl nur 0,3 mL Platinnitrat-Lösung in 140 mL Wasser verwendet wurden,

reichte die Menge Harnstoff nie aus, um das Platin zu fällen. Auch die bei Gold-Katalysatoren angewandte Methode der Zugabe von Magnesiumcitrat brachte keine Besserung. Die Erhöhung der Temperatur auf über 90 °C erbrachte ebenfalls kein positives Ergebnis. Es wurde bei allen Versuchen kein pH-Wert von über 7,2 erreicht.

Da auch nach langer Wartezeit keine Entfärbung der Lösung stattfand und eine chloridfreie Platinverbindung verwendet wurde, liegt die Bildung eines Platinamin-Komplexes nahe; da sich die Lösung nicht entfärbte sollte es sich hier um einen Hydroxoplatinlkomplex handeln [263, 264].

Fällung mit Bariumhydroxid

Wie bei den Versuchen der Fällung mit Harnstoff wurde auch hier erst in einem Versuch überprüft, ob eine Fällung mit Bariumhydroxid überhaupt möglich ist.

Hierzu wurden 140 mL Wasser und 0,319 mL Pt-A vorgelegt. Der pH-Wert wurde durch eine pH-Elektrode mitverfolgt. Die Ausgangslösung besaß einen pH-Wert von 1,75. Unter Rühren erfolgte die milliliterweise Zugabe von 0,05 M (1,577 g in 100 mL) Bariumhydroxid-Lösung. Der pH-Verlauf ist in Tabelle 4-3 dargestellt.

Tabelle 4-3 Verlauf der Fällung unter Verwendung von Pt-A und BaOH-Lösung

mL BaOH (0,05 M)	pH-Wert	Zeit
0	1,75	} Zugabe innerhalb von 5 Minuten
+ 5	1,83	
+ 5	1,96	
+ 10	2,40	
+ 10	6,09	
+ 3	11,04	
+ 0	10,90	Nach 15 Minuten
+ 5	11,3	Nach 16 Minuten
+ 0	11,27	Nach 45 Minuten
$\Sigma = 38$ mL BaOH		

Die Zugabe des ersten 33 mL erfolgte innerhalb von 5 Minuten. Während der Zugabe von 3 mL nach dem Erreichen des pH-Wertes von 6,09 erfolgten eine spontane Trübung der Lösung und ein sprunghaftes Ansteigen des pH-Wertes auf 11,04. Nach dem Stehenlassen über Nacht zeigten sich ein gelber Niederschlag am Boden des Becherglases und eine komplette Entfärbung der Lösung.

Nach dem Schema der oben erwähnten Fällung erfolgte die Synthese der Katalysatoren. 5 g getrockneter Träger wurden in ein Becherglas mit 140 mL Wasser überführt. Diese Suspension wurde 5 Minuten im Ultraschallbad behandelt, um die Poren vollständig mit Wasser zu füllen. Anschließend erfolgte die Zugabe von 0,319 mL Platinnitrat-Lösung und 5 Minuten rühren.

Die 0,05 M Bariumhydroxid-Lösung wurde in Portionen zu 5 mL im Minutentakt zur Suspension hinzugegeben und der pH-Wert mittels einer pH-Elektrode verfolgt (siehe Abbildung 4-2).

Experimenteller Teil

„Start“ und „Ende“ beziehen sich hierbei auf den pH-Wert direkt nach der Zugabe der Bariumhydroxid-Lösung, beziehungsweise auf den pH-Wert eine Minute nach Zugabe.

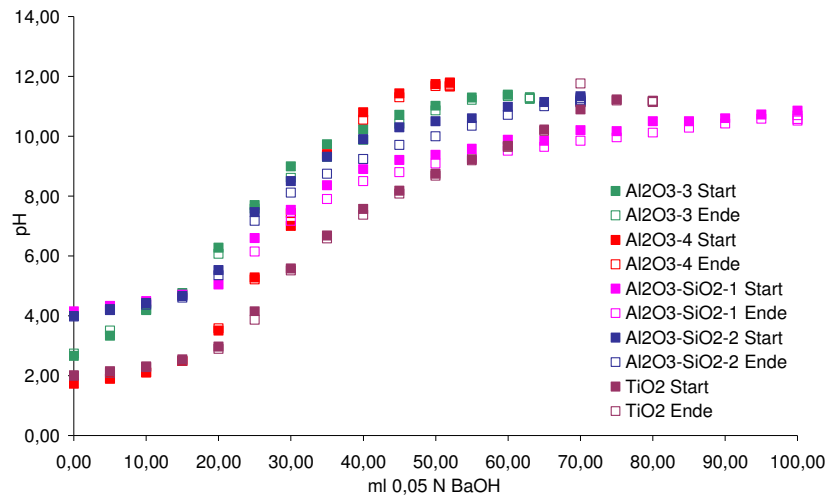


Abbildung 4-2 pH-Verlauf bei der Herstellung von Fällungskatalysatoren; Für alle Katalysatoren gilt: 1,5 Gew.-% Platin aus Pt-A auf verschiedenen Metalloxiden.

Die Zugabe der Bariumhydroxid-Lösung wurde nach dem Erreichen eines pH-Wertes von 11 gestoppt.

(d) Trocknen/Kalzinieren

Nach der Präparation wurden die Katalysatoren bei Zimmertemperatur im Abzug getrocknet, bei einigen erfolgte eine Trocknung in einer Mikrowelle bei 150 Watt für 15 Minuten (siehe Tabelle 7-6, Anhang).

Tabelle 4-4 Kalzinierungsbedingungen

Parameter	Standard	Variation
Luftfluss	variabel	Muffelofen, kein kontinuierlicher Luftfluss
Kalzinierungstemperatur	550 °C	700 °C
Aufheizrampe	6 °C/min	12 °C/min
Haltezeit	3 h	6 h

Die Kalzinierung der Katalysatoren erfolgte in den in Kapitel 4.1.3 (Seite 67) vorgestellten Einrichtungen. Alle Katalysatoren wurden nach den in Tabelle 4-4 aufgeführten Standardbedingungen kalziniert. Daneben wurden einige Kalzinierungsparameter variiert (siehe Seite 143) und auf ihren Einfluss auf die katalytische Aktivität der entsprechenden Katalysatoren überprüft.

4.1.2 Goldkatalysatoren

Das Herstellen der in dieser Arbeit untersuchten monometallischen Katalysatoren erfolgt mit zwei Methoden. Zum einen wurden eine Gold-Sol- und zum anderen eine Deposition-Precipitation-

Methode verwendet. Bimetallische Katalysatoren wurden durch Imprägnieren der monometallischen Katalysatoren hergestellt. Dabei wurden 0,25 g des zu imprägnierenden Ausgangskatalysators eingesetzt, wobei das Verhältnis von Gold zu der zweiten aufgetragenen Komponente zwischen 0,5 und 2 lag. Vor der Reaktion wurden die Goldkatalysatoren für 4 h bei 300 °C kalziniert.

(a) Gold-Sol-Methode

Im Folgenden wird die Präparation von Katalysatoren nach der Gold-Sol-Methode anhand eines Beispiels erläutert.

Zur Herstellung von 1 g eines Oxid-geträgerten Goldkatalysators (1 Ma.%) wurden 47 mL Wasser sowie 1,5 mL einer 0,2 M NaOH-Lösung vorgelegt. 1,2 mL 78%-iges Tetrakis-(hydroxymethyl)-phosphoniumchlorid (THPC) wurden auf 100 mL Wasser aufgefüllt und 1 mL dieser verdünnten Lösung unter Rühren zugegeben. Nach einer Rührzeit von zwei Minuten wurden 17,3 mg HAuCl_4 gelöst in 1,2 mL Wasser hinzugefügt. Das erhaltene Gold-Sol wurde eine Stunde gerührt. In der Zwischenzeit wurden 1 g des Trägers in 100 mL Wasser für 15 Minuten im Ultraschallbad suspendiert und die Suspension mit 2 M Schwefelsäure (ca. 2 mL) versetzt bis der pH-Wert 2 betrug. Der pH-Wert sollte kleiner als der isoelektrische Punkt (IEP) des Trägers sein, um die Oberfläche des Trägers positiv zu laden. Anschließend wurde das Gold-Sol zur Trägersuspension zugegeben und nochmals 10 Minuten gerührt: die Lösung entfärbte sich. Der Katalysator wurde abfiltriert, solange gewaschen bis das Filtrat chloridfrei war und 16 h an der Luft getrocknet. Dies ergibt einen leicht violett gefärbten Katalysator.

(b) Deposition-Precipitation

Zur Herstellung von 1 g eines Katalysators mit einem Goldmasseanteil von 1 Gew.-% wurden zunächst eine 0,84 M Harnstofflösung (5,05 g Harnstoff in 100 mL Wasser) und 17,3 mg HAuCl_4 gelöst in 1,2 mL Wasser auf 80 °C in einem 250 mL Dreihalskolben erhitzt. Bei Erreichen dieser Temperatur gab man 423 mg (0,84 mol) Magnesiumcitrat und 2 M Schwefelsäure (ca. 3 mL) hinzu, damit der pH-Wert geringer als der isoelektrische Punkt des Trägers war. Bei einem pH-Wert von 2 erfolgte die Zugabe des Trägers und die Suspension wurde bei 80 °C vier Stunden unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert und so lange gewaschen bis das Filtrat chloridfrei war. Der Katalysator wurde ebenfalls 16 Stunden an der Luft getrocknet, gemörsert und danach kalziniert. Das Katalysatorpulver wies am Ende der Präparation eine hellviolette Farbe auf.

4.1.3 Alterungs-/Kalzinierungseinrichtung

Eine Aufgabe war die Untersuchung des Einflusses der Präparation und Nachbehandlung auf die Aktivität der Katalysatoren. Hierzu wurden 2 Einrichtungen verwendet (Ergebnisse zur Evaluierung finden sich in Kapitel 5.1.2, ab Seite 75). Im Folgenden wird auf den Aufbau und Betrieb der beiden Einrichtungen eingegangen.

(a) 5-fach Kalzinierungseinrichtung

Diese Kalzinierungseinrichtung besteht im Wesentlichen aus einem durch einen Heizregler kontrollierten Rohrofen und einer Gasversorgung mit Luft, Stickstoff und Wasserstoff. Die Regelung der Gasströme erfolgt durch Rotameter.

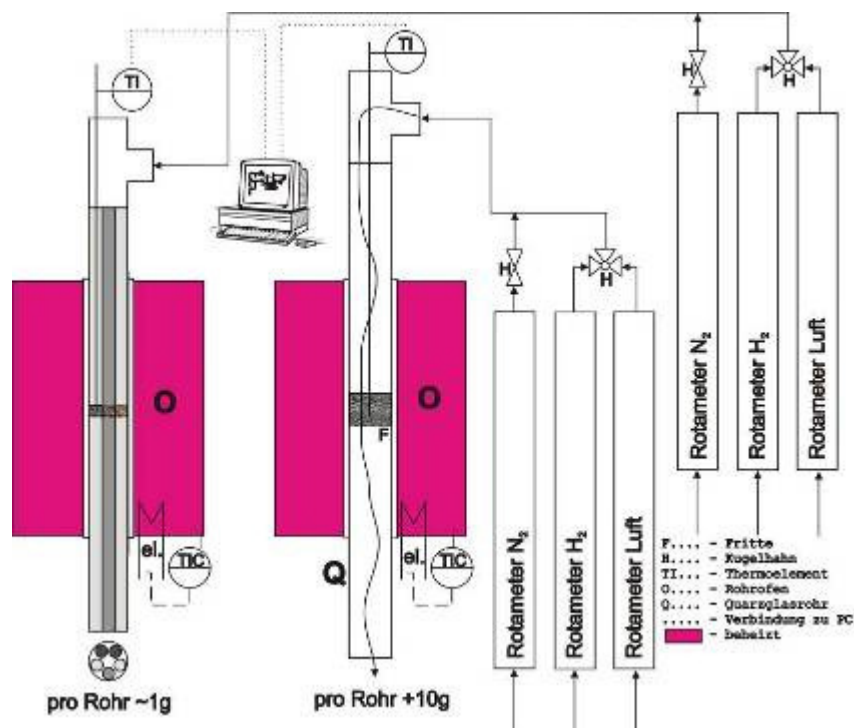


Abbildung 4-3 Schema der Kalzinierungseinrichtung.

Die zu behandelnden Proben sind in Glasrohren untergebracht. Die Temperatur im Inneren der Rohre kann mit Thermoelementen verfolgt werden, die Aufzeichnung der Temperaturdaten erfolgt mittels eines PCs.

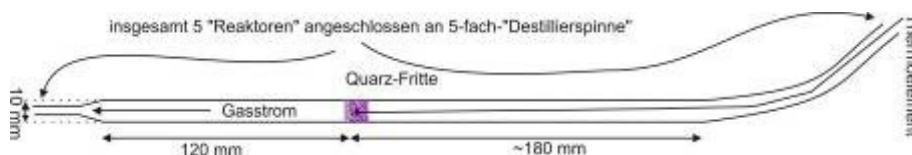


Abbildung 4-4 Miniformierrohr der 5-fach Kalzinierungseinrichtung.

Es besteht die Möglichkeit, größere Mengen (>10 g) an Katalysatoren in Rohren mit $\sim 2,5$ cm Durchmesser zu behandeln. Für kleinere Menge sind Rohre mit einem Durchmesser < 1 cm

vorhanden (siehe Abbildung 4-4). Die kleinen Rohre werden mittels zweier Glasspinnen am oberen und unteren Ende miteinander verbunden und im Rohrofen fixiert.

(b) 16-fach Kalzinierungs-/Alterungseinrichtung

Eine Alterung der Katalysatoren sollte bei einer Temperatur von 700 °C und unter einem Luftstrom mit 10 % Wasser für 100 h stattfinden. Mit dieser Einrichtung können bis zu 16 Katalysatoren gleichzeitig einem Temperaturprogramm unterworfen werden.

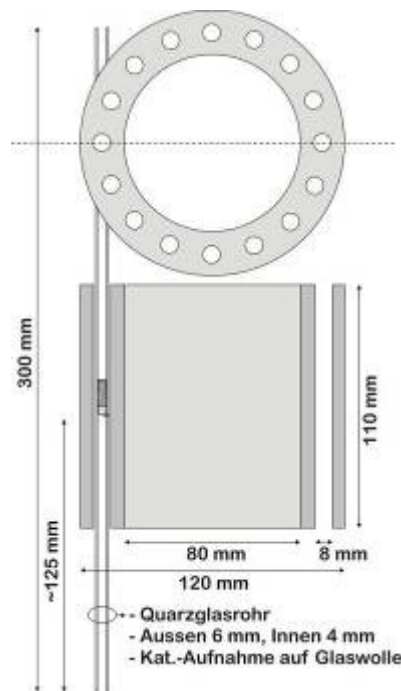


Abbildung 4-5 Heizblock der 16-fach Alterungseinrichtung.

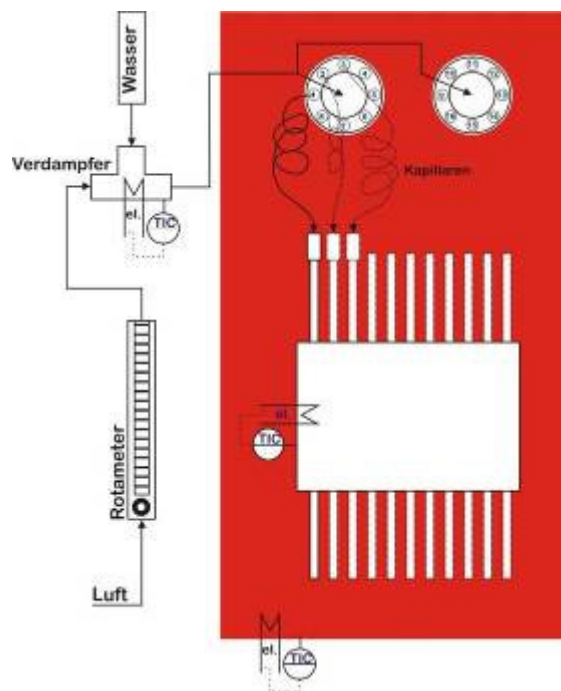


Abbildung 4-6 Aufbauschema der 16-fach Alterungseinrichtung.

Die Katalysatoren selbst befinden sich in Quarzrohren mit 6 mm Durchmesser. Die Wasserdosierung erfolgt über die auch im Reaktorsystem verwendete LFC-/Verdampfer-Kombination; das Wasser wird aus einem darüber montierten Stahlbehälter mit 1 Liter Inhalt vorgelegt. Als Luftquelle dient Druckluft. Der Volumenstrom kann durch ein angebrachtes Rotameter auf die jeweils gewünschten Bedingungen eingestellt werden. Über zwei miteinander verbundene 8-Wege-Verteiler wird das Luft-Wasser-Gemisch zu den jeweiligen Quarzrohre geführt. Um in jedem Quarzrohr einen gleich hohen Druckverlust zu erzielen, sind die einzelnen Quarzrohren jeweils über gleich lange 1/16“ Kapillaren mit den 8-Wege-Verteilern verbunden.

Die Röhrchen mit den Katalysatoren befinden sich ihrerseits in einem runden, isolierten Stahlzylinder mit 16 Bohrungen für die Quarzrohre (die genauen Abmessungen sind in Abbildung 4-5 zu finden). Zur Vermeidung von Wärmeverlusten wird über den Heizblock eine Keramikplatte mit 16 Löchern für die einzelnen Quarzrohre gelegt. Zur Orientierung sind die jeweiligen Löcher mit Nummern gekennzeichnet. Die Steuerung der Heizleistung des

Stahlzylinders und des Verdampfers übernimmt ein Heizregler vom Typ HAT 60 der Firma Horst, als Heizmedium wird eine Hochtemperaturheizleiter Typ Thermocoax der Firma Philips verwendet.

4.2 Analytik und Kalibrierung der Analytik

Die Analyse des Produktstroms übernahm ein FT-IR Spektrometer vom Typ Antaris IGS der Firma Thermo. Das Gerät war mit einer so genannten „short path“ Messzelle ausgestattet. Diese Zelle erlaubte die Analyse eines Mehrkomponenten-Feeds bei einem kleinen Totvolumen. Die Zelle selbst hatte ein Volumen von ~200 mL und erlaubte durch den Schliff der Spiegel im Inneren einen Strahlengang von 2 Metern. Die Messzelle selbst konnte beheizt werden, um ein Auskondensieren des Wassers im Feed zu unterbinden.

Durch die Verdünnung des Produktstroms auf das 10-fache Volumen war gewährleistet, dass es zu keiner Verzögerung zwischen dem Geschehen im Inneren des Reaktors und dem detektierten Signal des FT-IR-Gerätes kam (siehe Kapitel 5.1.8).

Als Detektor wurde ein MCT-Detektor (MCT=Mercury Cadmium Telluride) verwendet. Dieser benötigte zum Betrieb eine Kühlung mit flüssigem Stickstoff. Der Detektor fasste ungefähr einen 1 Liter Flüssigstickstoff. Diese Menge reichte, je nach Labortemperatur, für eine Kühlung des Detektors über einen Zeitraum von bis zu 18 Stunden.

Das Gerät erlaubte eine Messfrequenz von einer Messung alle ~1,3 Sekunden, die Nachweisgrenzen und die Genauigkeit lagen bei ~1 ppm. Eine ausführliche Anleitung zur Ausarbeitung einer Messmethode und zur Kalibrierung befindet sich im Anhang. Hier wird der Vollständigkeit halber nur kurz auf das Vorgehen bei der Kalibrierung des Gerätes eingegangen.

Zunächst war es wichtig, das Innere des Geräts von Wasserdampf und CO₂ zu befreien. Hierzu wurde das Gerät mehrere Tage mit mehr als 5 L/min Stickstoff gespült. Durch Kontrollmessungen über einen Strahlengang im Inneren des Gerätes konnte die Reinheit des Innenraums überprüft werden. War das Gerät im Inneren „trocken“, genügte eine permanente Spülung mit 2 bis 3 Litern Stickstoff pro Minute, um die Diffusion von Wasser und CO₂ ins Innere zu verhindern.

Die Heizung der Messzelle wurde auf 120 °C eingestellt. Nach dem Einschalten des Gerätes musste zunächst der Detektor mit Flüssigstickstoff gefüllt werden; danach war eine Wartezeit von rund einer Stunde notwendig, bis ein konstantes Detektorsignal anlag.

Zur Aufnahme der Kalibrierspektren wurden Feeds mit unterschiedlichen Zusammensetzungen durch eine Bypassschleife zum FT-IR-Spektrometer geleitet. Von jeder Feedzusammensetzung

wurden mindestens 5 Spektren aufgenommen; nach jeder Messung eines Kalibrierspektrums wurde die Zelle mit Stickstoff gespült.

4.3 Charakterisierung

Die Träger und Katalysatoren wurden mit unterschiedlichen Untersuchungsmethoden charakterisiert. So wurden die spezifischen Oberflächen der Proben mittels N_2 -Physisorptionsmessungen an einer im Arbeitskreis vorhandenen Fisons Sorpotmatic 1900 charakterisiert; die Auswertung erfolgte nach *Brunauer, Emmett und Teller* (BET-Oberflächenbestimmung). Für die Messungen wurde der Träger bzw. der Katalysator gemörsert, in eine Bürette überführt und anschließend im Vakuum auf 150 °C mit 10 K/min Heizrate erwärmt. Nach Abkühlen des Trägers auf Raumtemperatur wurde mit flüssigem Stickstoff auf -196 °C gekühlt und die Messung gestartet. Die Auswertung wurde mit der Software WinADP (Advanced Data Processing), v4.0-Rev.1.123, der Firma CE Instruments vorgenommen.

Zur Bestimmung des „Point of zero charge“ wurden 5 Weithalsbecher mit 50 bis 80 mL Wasser mit unterschiedlichen pH-Werten (von pH ~1,5 bis pH ~11,5, eingestellt mit 2 N NaOH und 2 N HCl) vorgelegt.



Abbildung 4-7 Aufbau zur Bestimmung des PZC.

Die Zugabe des Trägers (2,5 bis 10 g) erfolgte unter Rühren. Die Messung des sich einstellenden pH-Werts erfolgte nach vorher festgelegten Zeitpunkten (in der Regel alle 15 Minuten) mit einer pH-Elektrode (Typ: siehe Abschnitt 4.1.1, ab Seite 60).

Die mittlere Edelmetallpartikelgröße wurde auch mittels Elektronenmikroskop-Aufnahmen durch Ausmessen von mindestens 200 Partikeln berechnet. Dazu stand ein Transmissionselektronenmikroskop der JEOL zur Verfügung (HRTEM JEOL, JEM 3010, 300 kV). Für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurde das Probenmaterial gemörsert, in Methanol dispergiert und anschließend bis zum Erreichen einer leichten Trübung verdünnt. Diese Lösung

wurde dann auf einem Kupferdrahtgitter, das mit einer Kohlenstoff-Lochfolie beschichtet war, abgeschieden.

Der Metallgehalt der Proben wurde mittels optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES, Perkin Elmer Optima 3000XL, ACA Berlin) bestimmt. Die Proben wurden hierzu in einer Mischung aus HF/HNO₃ in einer Mikrowelle (MDS-2000 von CEM) aufgeschlossen, um das zu quantifizierende Metall für die Analyse zugänglich zu machen.

Durch Wasserstoff-Puls-Chemisorption wurde die Dispersität der Edelmetallkomponente bestimmt. Die Messungen erfolgten an einem TPD/R/O 1100 der Firma Thermo Electron. Hierzu wurden die Proben für 2 Stunden bei 500 °C unter Heliumfluß ausgeheizt; die Berechnung der Edelmetalldispersion erfolgte durch die Auswertung des nach der Messung adsorbierten Wasserstoffs.

5 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt wird zunächst die Entwicklung der für den Aufbau benötigten Reaktoren und des Messstandes, eine zentrale Aufgabe der Dissertation, beschrieben. Hierbei wird auf die vorgegebenen Versuchsbedingungen und die gewünschte Durchführung der Messungen eingegangen. Es werden auch die daraus resultierenden Folgen für das Design der Reaktoren, den Aufbau der Versuchsanlage und der Analytik erläutert.

Ab Kapitel 5.1.2 wird auf die Entwicklung der Reaktoren im Detail eingegangen. Hierzu gehören unter anderem das Design, Versuche mit unterschiedlichen Heizrampen und Versuche ohne Katalysator.

Der Entwicklung des Versuchsaufbaus folgt ab Kapitel 5.1.6.2 eine Beschreibung des gesamten Aufbaus inklusive des Messprogramms und die Durchführung der Messungen.

Vor Beginn der Messungen waren noch Vorarbeiten in Form einer Passivierung der Reaktoren zur Vermeidung von Umsätzen der Reaktionsgase ohne das Vorhandensein eines Katalysators und die Evaluierung der FT-IR-Analytik notwendig. Diese Vorarbeiten werden ab Kapitel 5.1.7 beschrieben.

Bei den Messungen fallen sehr große Datenmengen an. Eine Automatisierung der Auswertung war daher unumgänglich. Eine Übersicht über die Auswertung befindet sich in Kapitel 5.1.10, für eine detaillierte Beschreibung sei hier schon auf den Anhang verwiesen.

Auf ein während des Durchlesens eventuell auffallendes Phänomen möchte ich jetzt schon aufmerksam machen. Aufgrund der Automatisierung und der entsprechenden Programmierung war es notwendig, für alle angeschlossenen Geräte eine gemeinsame Zeitbasis mit einer Auflösung

von 1 Hz als Bezugspunkt zu schaffen. Als gemeinsame Zeitbasis wurde die aus Visual Basic und der Software der Analytik leicht heranziehbare „Zeit nach Mitternacht“ verwendet. Hier wird die aktuelle Systemzeit zum Zeitpunkt des Starts in seit Mitternacht verstrichene Sekunden umgerechnet. Dies geschieht auch, um in der automatisierten Auswertung Umrechnungsfehler der unterschiedlichen Datumformate zu vermeiden.

Ein Hauptaugenmerk dieser Arbeit lag auf der Validierung des aufgebauten Messstands, der erste Teil des Kapitels 5.1.11 beschäftigt sich deshalb ausschließlich mit Reproduzierbarkeitsmessungen der Anlage an sich, der verwendeten Kalzinierungseinrichtungen und der angewandten Präparationsmethoden.

Anschließend folgen Ergebnisse über den Einfluss verschiedener Parameter der Präparation auf die Aktivität der mit Platin präparierten Katalysatoren (Kapitel 5.2.1, ab Seite 124). Zu den variierten Parametern gehören der Massenanteil von Platin in den Katalysatoren, unterschiedliche Platinvorläuferverbindungen und Träger sowie verschiedene Kalzinierungsbedingungen.

In Abschnitt 5.2.2 (ab Seite 151) werden die Ergebnisse der Messungen von Goldkatalysatoren und der Vergleich der erhaltenen Ergebnisse mit einem 48-fach Reaktorsystem vorgestellt.

Den Abschluss der Messungen bilden Untersuchungen von Katalysatoren mit Platin auf Polyanilin (Pt/PANI); dieses Katalysatorsystem wurde in der in dieser Arbeit durchgeführten Weise noch nicht untersucht.

Zum Vergleich und zur Diskussion der Ergebnisse und Messungen werden die Temperaturen für 10 % (T_{10}), 50 % (T_{50}) und 90 % (T_{90}) Umsatz an Kohlenmonoxid und Propan der letzten 10 Zyklen eines in der Regel mindestens 30 Zyklen dauernden Versuchs herangezogen. Die Ermittlung der Umsätze aus den Daten der Analytik und den Temperaturdaten erfolgte mit dem in Kapitel 5.1.10 vorgestellten Visual-Basic-Script.

Neben den Light-Off-Temperaturen von Kohlenmonoxid und Propan werden vom dem Visual-Basic-Script auch die Verläufe der NO-Konzentrationen während der letzten 10 Heizrampen ausgewertet. Der hierbei ermittelte Umsatz bezieht sich im Gegensatz zu den Light-Off-Temperaturen nicht auf einen bestimmten Zeitpunkt sondern auf den Gesamtumsatz an NO während der entsprechenden gesamten Heizrampe.

Um einen besseren Vergleich der Änderungen der NO-Konzentrationen über die Dauer eines Versuches in jedem Reaktor zu ermöglichen, wurden die Änderungen in den NO-Konzentrationen immer auf eine gemeinsame Zeitbasis normiert.

5.1 Reaktorentwicklung

Im Folgenden wird im Detail auf die Entwicklung der Reaktoren, des Aufbaus der Versuchsanlage und der Überprüfung der Reproduzierbarkeit eingegangen.

5.1.1 Versuchsbedingungen

Wie in der Aufgabenstellung erwähnt, musste ein Reaktor entwickelt werden, der es ermöglicht, Heizrampen mit bis zu 200 °C/min von Raumtemperatur auf 500 °C durchzuführen. Dieser Reaktor sollte aber auch möglichst schnell wieder abgekühlt werden können, um möglichst viele Zyklen während eines Versuchs zu ermöglichen.

Zur Erhöhung des Probendurchsatzes sollte das Design möglichst kompakt, leicht und einfach zu reinigen sein. Ein kompaktes Design war auch im Hinblick auf eine im Anschluss durchzuführende Parallelisierung des Aufbaus dringend erforderlich.

Die Kühlung der Reaktoren sollte mit Luft erfolgen; andere Kühlmittel wie Öl, Salzschnmelzen oder Wasser kamen aufgrund der schlechten Handhabbarkeit in Hinblick auf eine Parallelisierung nicht in Betracht.

Ein weiterer Eckwert waren hohe Raumgeschwindigkeiten von 150.000 VVh⁻¹. Diese hohen Raumgeschwindigkeiten wurden durch eine möglichst geringe Katalysatormenge erreicht. Für erste Vorversuche wurde ein Katalysatorvolumen von 6 mm Höhe und 6 mm Durchmesser festgelegt. Mit einem Reaktionsgasstrom von 424 mL/min ließen sich somit Raumgeschwindigkeiten von 150.000 VVh⁻¹ erreichen. Durch die vorgegebene Raumgeschwindigkeit waren somit der Innendurchmesser des Reaktors mit 6 mm und die Menge an zuzuführendem Reaktionsgas vorgegeben.

Die Aufgabenstellung sah vor, ein reales Autoabgasgemisch als Reaktionsfeed zu verwenden. Die Dosierung des Reaktionsgasgemisches sollte durch Mass-Flow-Controller (im folgenden MFC(s) genannt) erfolgen, die Zudosierung des Wassers mittels einer Liquid-Flow-Controller(LFC)/Verdampfer-Kombination.

Die Zusammensetzung des Abgasgemischs ähnelt der Zusammensetzung von Dieselaabgas. Die Zusammensetzung des Feeds ergibt ein hochkorrosives Gasgemisch und somit muss die Entscheidung für ein Material auf einen nichtrostenden Stahl fallen. Für die Reaktoren wurde ein Stahl mit der Werkstoffnummer 1.4301 verwendet.

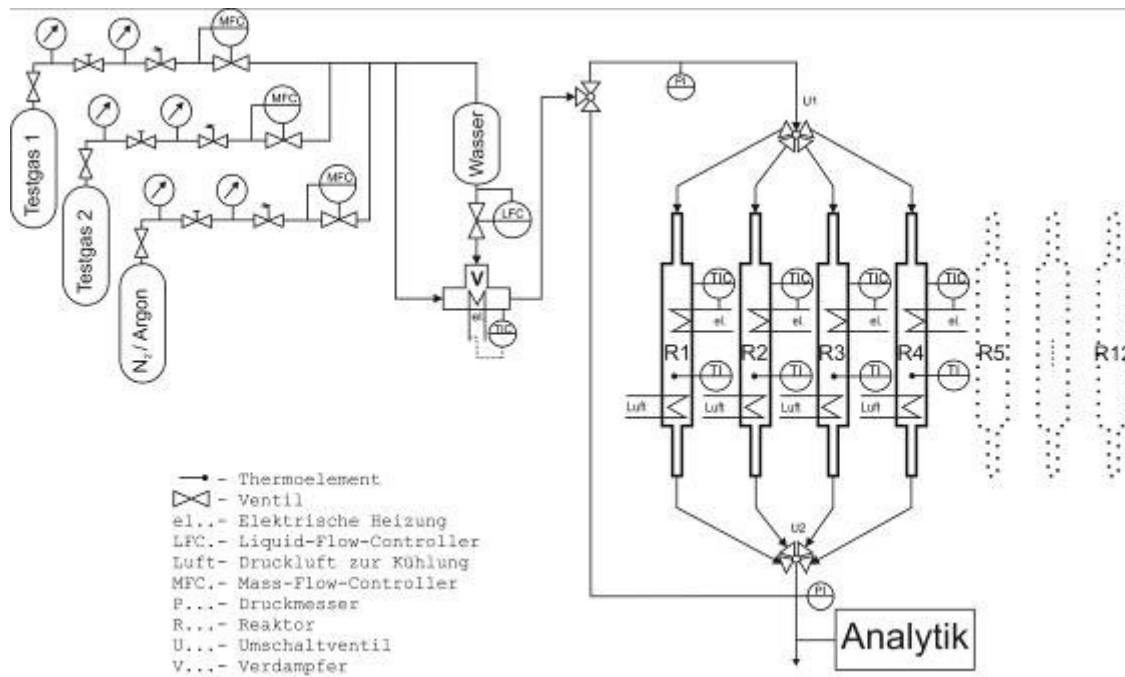


Abbildung 5-1 Aus den Versuchsbedingungen entwickeltes, vorläufiges Anlagenschema.

Abbildung 5-1 zeigt die schematische Anordnung des Messaufbaus. Auf der linken Seite befinden sich die Gasflaschen mit den in Tabelle 5-1 aufgeführten Zusammensetzungen.

In der Mitte ist die oben angesprochene LFC/Verdampfer-Kombination angebracht. Sie verfügt über einen Druckausgleich zur Gasversorgung um eine gleichmäßige Dosierung zu gewährleisten. Auf der rechten Seite sind die einzeln ansteuerbaren Reaktoren zu sehen, je nach Ausführung des Umschaltventils sind mehr als 4 Reaktoren realisierbar.

Tabelle 5-1 Zusammensetzung von realem Dieselabgas [14] und Reaktionsfeed dieser Arbeit

Komponente	Dieselabgas [14]	Reaktionsfeed
Kohlenwasserstoffe	50 – 330 ppm	500 ppm (nur Propan)
CO ₂	7 %	2 %
O ₂	10 – 15 %	4 %
CO	300 – 1200 ppm	1000 ppm
NO _x	350 – 1000 ppm	400 ppm (nur NO)
SO ₂	20 ppm	30 ppm
Wasser	1,4 – 7 %	10 %
N ₂	Rest	Rest
VVh ⁻¹	30.000 – 100.000	150.000

Durch den Einsatz von SO₂ und NO im Reaktionsfeed konnte das Gasgemisch nicht in einer Flasche zusammengemischt werden. Der Reaktionsfeed wurde also auf 2 Gasflaschen mit den in Tabelle 5-2 aufgeführten Konzentrationen aufgeteilt; diese beiden Gasgemische wurden mit Stickstoff auf die gewünschten Konzentrationen verdünnt und der daraus resultierende Gasstrom anschließend im Verdampfer mit Wasser versehen. Ausgehend von diesen Bedingungen ergab sich der in Abbildung 5-2 dargestellte gewünschte Messverlauf.

Tabelle 5-2 Zusammensetzung der Testgase

	Komponente	Konzentration [Vol.%]	
		Flasche 1	Flasche 2
Testgas 1	Kohlenmonoxid	20,000	20,000
	Propan	0,246	0,249
	Sauerstoff	20,000	20,001
	Kohlendioxid	9,930	9,0035
	Stickstoff	Rest	Rest
Testgas 2	Stickstoffmonoxid	3,770	-
	Schwefeldioxid	0,303	-
	Argon	Rest	-

In der Abbildung sind die Temperaturverläufe der 4 Reaktoren im oben dargestellten vorläufigen Anlagenschema zu sehen, es wird außerdem das zu realisierende Messprogramm verdeutlicht: Ein Ventil schaltet das Reaktionsgas auf Reaktor 1 (dunkelblau). Die Heizrampe wird gestartet, in maximal 200 Sekunden wird eine Temperatur von 500 °C erreicht. Nach dem Erreichen der Endtemperatur schaltet das Ventil auf Reaktor 2 (rot) und Reaktor 1 wird abgekühlt.

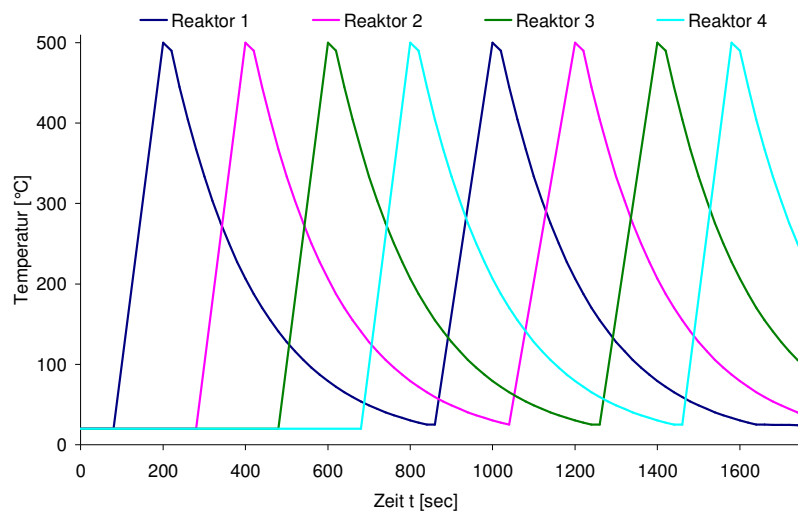


Abbildung 5-2 Für den gewünschten Messverlauf benötigte Heizrampen und Abkühlkurven.

Diese Vorgehensweise wiederholt sich bis Reaktor 4 (hellblau). Am Ende der Heizrampe von Reaktor 4 ist Reaktor 1 wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt worden und steht für eine erneute Heizrampe zur Verfügung.

5.1.2 Reaktordesign

Die in Kapitel 5.1.1 vorgestellten Randbedingungen hatten einen maßgeblichen Einfluss auf das Design der Reaktoren. Wie bereits erwähnt wurde sollten mit den Reaktoren Heizrampen von bis zu 200 K/min erreicht werden. Das Material war aufgrund der Zusammensetzung des Reaktionsfeeds vorgegeben. Es musste also zunächst berechnet werden, wie viel elektrische Leistung nötig ist, um die gewünschten Heizrampen zu erreichen. Der Innendurchmesser war aufgrund der Raumgeschwindigkeit von 150.000 VWh^{-1} auf 6 mm festgelegt.

Als Grunddesign wurde zunächst ein einfacher Rohrreaktor angenommen. Wegen der vorgesehenen Kühlung, der benötigten Robustheit des Aufbaus und der vermutlich hohen benötigten elektrischen Leistung wurde auf den Einsatz von Heizwicklungen verzichtet und der Einsatz von Heizpatronen vorgezogen.

Version 1

Das erste Design ähnelte der Patronenhalterung eines Trommelrevolvers (Abbildung 5-3). Die äußeren Dimensionen des ersten Reaktors ergaben sich durch die Dimensionen der im Handel standardmäßig verfügbaren Heizpatronen (162 mm lang, 6,5 mm Durchmesser). Die Katalysatoraufnahme befand sich auf der linken Seite, im Messstand würde der Reaktor um 90° nach links gedreht, also aufrecht, stehen. Der Katalysator selbst ruhte auf feinmaschigen Edelstahlgittern.

Auf Höhe der Katalysatoraufnahme befand sich eine Bohrung zur Aufnahme eines Thermoelements. Dieses Thermoelement übernahm zusammen mit einem Heizregler die Steuerung der Heizrampe.

Die Temperatur im Inneren der Katalysatorschüttung wurde mit einem separaten Thermoelement aufgezeichnet. Die Außendurchmesser des Ein- und Ausgangs von 9,525 mm ergaben sich durch die verwendeten Swagelok-Schnellverschraubungen.

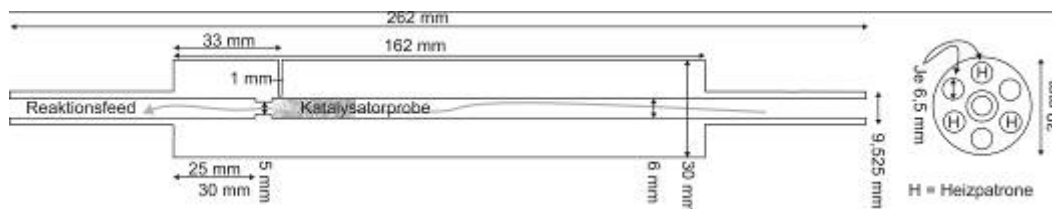


Abbildung 5-3 Reaktordesign (Version 1).

Durch die Dimensionen der Heizpatronen und des zu verwendenden Reaktormaterials ergab sich ein Gesamtgewicht für den Reaktor in der 1. Version von $\sim 0,6$ kg. Mit Gleichung 5-1 konnte die benötigte Heizleistung für eine Rampe von 20 °C auf 500 °C in 120 Sekunden berechnet werden. Für die 1. Version betrug die benötigte elektrische Gesamtleistung $\sim 1,243$ kW, dies entsprach 3 Heizpatronen à 400 W.

Die Kühlung der Reaktoren nach der Heizrampe bei 500 °C sollte mit Luft erfolgen. Erste Versuche mit einfachem Abkühlen durch Konvektion oder durch Kühlen des Reaktors mittels eines Lüfters ergaben keine befriedigenden Ergebnisse. Die Abkühlung auf Zimmertemperatur dauerte mit diesen Methoden bis zu 3 Stunden und war somit für einen automatischen, parallelen Betrieb ungeeignet.

$$W = \frac{m \times c \times \Delta T}{860 \times Z} \quad 5-1$$

mit

W = Leistung in kW	= 1,243 kW
m = Masse des zu erwärmenden Mediums in kg	= 0,6455 kg
c = spezifische Wärme des zu erwärmenden Gutes (kcal/kg·°C)	= 0,155 kcal/kg·°C
ΔT = Differenz zwischen Anfangs- und Endtemperatur in °C	= 480°C
Z = gewünschte Aufheizzeit in Stunden	= 0,0333 h

Da jedoch wegen der gewünschten einfachen Handhabung des Aufbaus auf Luft als Kühlmedium nicht verzichtet werden konnte, fand Druckluft aus einem Kompressor Verwendung. Diese Umstände führten zum Reaktordesign in der Version 2 (Abbildung 5-4).

Version 2

Version 1 wurde mit 3 Heizpatronen à 400 W ausgestattet (in Abbildung 5-4, durch „H“ gekennzeichnet). Die drei weiteren Bohrungen dienten zunächst der Verringerung des Reaktorgewichtes oder, falls die Aufheizung des Reaktors zu inhomogen erfolgte, der Aufnahme von drei weiteren Heizpatronen. An diese Bohrungen wurden Rohre angelötet, durch die während der Kühlphase Druckluft aus einem Kompressor geleitet wird.

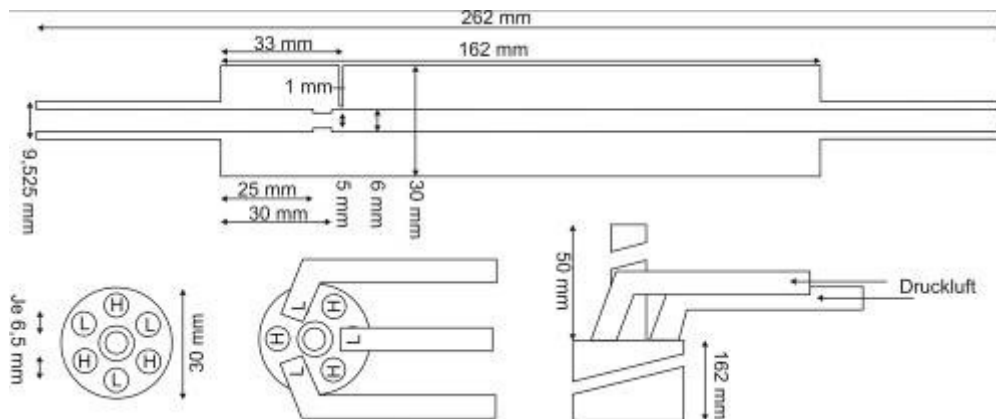


Abbildung 5-4 Reaktordesign (Version 2).

Durch die Druckluft war es nun möglich, den Reaktor in der Version 2 in weniger als 20 Minuten wieder auf Zimmertemperatur abzukühlen. Erste Versuche bezüglich der Heizrampe und der Abkühlung erfolgten noch ohne Katalysator und ohne Feed um die Parameter des Heizreglers anzupassen. Danach war es möglich, die gewünschten Heizrampen, wenn auch ohne Feed und ohne Katalysator, durchzuführen.

Im den folgenden Versuchen war nun zu klären, ob die Heizleistung groß genug ist, um eine Probe Trägermaterial im Reaktor bei Vorhandensein eines Gasstroms auf die gewünschte Temperatur zu bringen. Als Feed diente Druckluft, als Träger eine ~ 1,8 cm hohe Schüttung grober Quarz (p. A., Merck), um den Druckverlust möglichst gering zu halten. Die Schüttung

wurde wie in den vorherigen Versuchen gleichmäßig erwärmt. Die Strömungsgeschwindigkeit von 450 mL/min Druckluft entsprach einer Raumgeschwindigkeit von $\sim 72.000 \text{ VVh}^{-1}$.

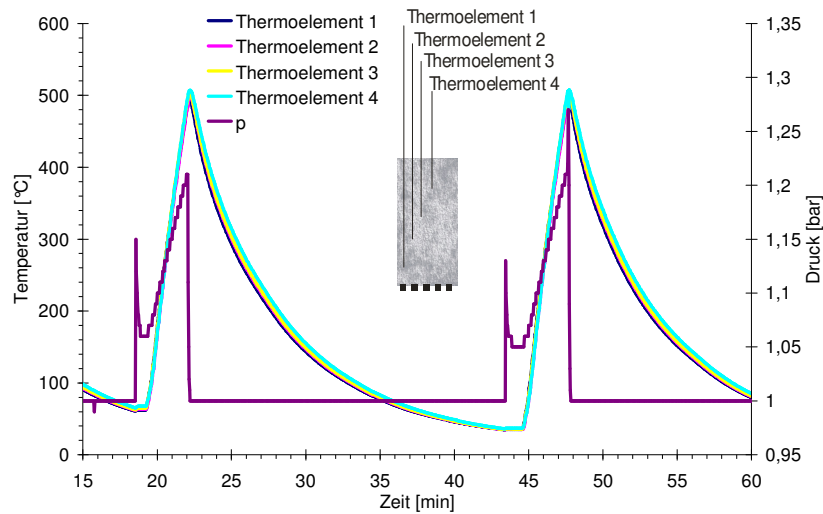


Abbildung 5-5 Temperatur- und Druckverlauf der Sequenz Heizrampe–Abkühlen, 4 Thermoelemente in Schüttung (mit 18 mm SiO₂, 450 mL Druckluft/min).

Abbildung 5-5 zeigt exemplarisch den Temperaturverlauf innerhalb einer Katalysatorschüttung während zweier Aufheiz- und Abkühlzyklen. Der hohe Druckerverlust von bis zu 300 mbar ist auf die $\sim 1,8 \text{ cm}$ hohe Schüttung aus SiO₂ zurückzuführen.

Um sich dem zu messenden System anzunähern wurde die Schütthöhe auf 6 mm verringert und der Volumenstrom von 450 mL/min Druckluft beibehalten. Die Raumgeschwindigkeit von $\sim 150.000 \text{ VVh}^{-1}$ entsprach somit dem bei den durchzuführenden Messungen gewünschten Wert. Auch hier wurde der Träger ohne Probleme auf 500 °C erwärmt, der Druckverlust betrug nur noch rund 50 mbar.

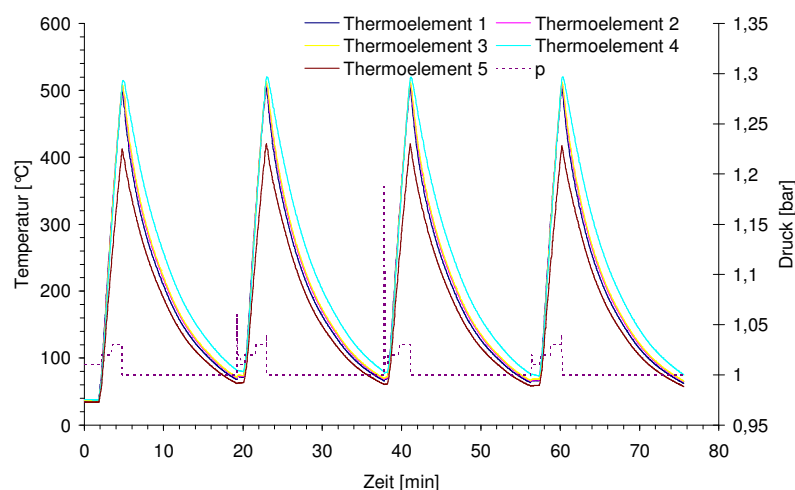


Abbildung 5-6 Temperatur- und Druckverlauf der Sequenz Heizrampe–Abkühlen; Thermoelemente 1-4 innerhalb der Schüttung, Thermoelement 5 am Ausgang (900 mL/min Druckluft mit 6 mm Kieselgel).

Um den Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit des Feeds auf die Trägertemperatur genauer zu verifizieren, wurden noch Messungen bei 900 mL/min und 225 mL/min Druckluft durchgeführt. Auch bei der höheren Strömungsgeschwindigkeit reichte die Heizleistung der Heizpatronen aus, um den Träger ohne eine Vorheizung auf 500 °C zu erwärmen (siehe Abbildung 5-6).

Version 3

Ein noch zu lösendes Problem bestand in der Bereitstellung der für die gewünschte Temperaturrampe benötigten elektrischen Leistung.

Tabelle 5-3 Vergleich der benötigten elektrischen Leistung zwischen Version 2 und Version 3.

	Version 2	Version 3
Reaktorlänge [mm]	162	130
Benötigte Leistung für Heizrampe [kW]	1,234	0,997
Gewicht des zu erwärmenden Mediums [kg]	0,6455	0,5180
Spez. Wärme des zu erwärmenden Gutes [kcal/kg°C]	0,155	0,155
Differenz zwischen Anfangs- und Endtemperatur [°C]	480	480
Gewünschte Aufheizzeit [h]	0,0333	0,0333

Bei einer Reaktorlänge von 162 mm wurden 1,2 kW Leistung benötigt. Um die Leistungsaufnahme auf ~ 1 kW zu verringern und somit die Möglichkeit der Verwendung von günstigeren Temperaturreglern ohne externe Thyristorsteuerung zu erreichen, wurde der Reaktor auf 130 mm gekürzt und mit Einschnitten zur Gewichtsreduzierung versehen.

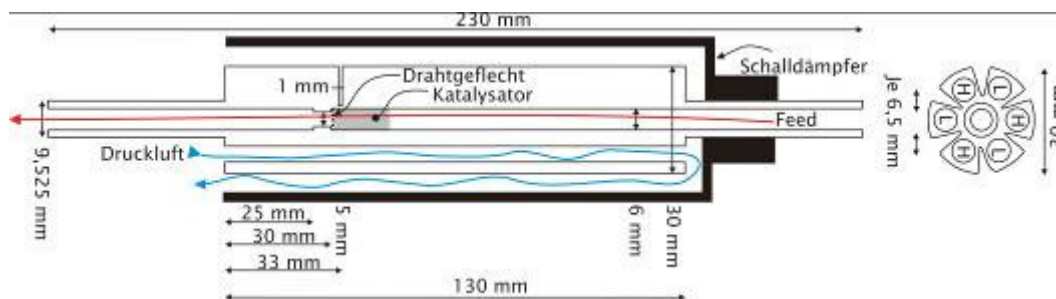


Abbildung 5-7 Reaktordesign (Version 3).

Außerdem wurde nach den ersten Messungen deutlich, dass die Lärmbelastung durch die Druckluftkühlung sehr hoch ist. Um den Lärmpegel zu senken und die Kühlung noch effektiver zu gestalten, wurde ein „Schalldämpfer“ in Form eines Überwurfrohres montiert. Dadurch wurde die durch die Bohrungen geleitete Luft noch einmal über die durch die Nuten jetzt vergrößerte Außenseite des Reaktors geführt und somit die Kühlung weiter verbessert.

Durch das Kürzen des Reaktors war es erneut notwendig, die Leistungsfähigkeit des Designs in Bezug auf die Heizrampen zu überprüfen. Die unten folgenden Abbildungen zeigen exemplarisch, dass auch mit dem gekürzten und gewichtsreduzierten Reaktor das gewünschte Messprogramm durchgeführt werden konnte.



Abbildung 5-8 Reaktor in der Version 3.

Um sich den gewünschten Bedingungen noch weiter zu nähern, wurde als Katalysator-Modellsubstanz ein Aluminiumsilikat für Washcoats eingesetzt. Für die ersten Messungen wurde eine 6 mm hohe Schüttung verwendet, um einen direkten Vergleich mit den Messungen unter Verwendung von Quarzsand zu ermöglichen. Wie erwartet konnte auch hier die erforderliche Temperatur erreicht werden. Der Druckverlust war jedoch auf Grund der sehr viel kleineren Partikel des Aluminiumsilikats um ein Vielfaches höher.

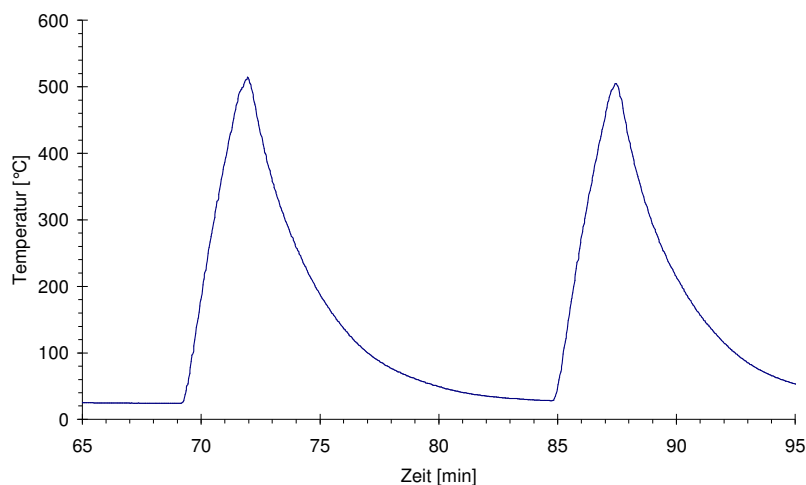


Abbildung 5-9 Temperaturverlauf Heizrampe-Abkühlen, ohne Katalysator, ohne Feed.

Während bei den Messungen mit SiO_2 bei einer 6 mm hohen Schüttung ein Druckverlust von 50 bis 100 mbar auftrat, erreichte der Druckverlust bei den 6 mm hohen $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Schüttungen bis zu 800 mbar bei gleichen Strömungsgeschwindigkeiten. Bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten stieg der Druckverlust auf über 1 bar. Dieser Druckverlust überstieg die Kapazität des Drucksensors (max. 2 bar Gesamtdruck). Dieses Verhalten ist in Abbildung 5-11 zu sehen.

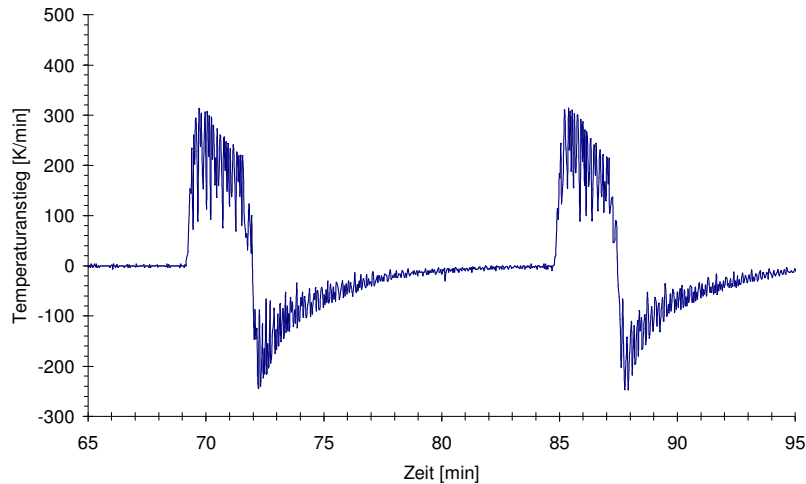


Abbildung 5-10 Auftragung der Daten aus Abbildung 5-9 als dT/dt gegen t .

Um den Einfluss der Partikelgröße auf den Druckverlust besser einschätzen zu können, wurde nun ein Al_2O_3 -Träger mit größeren Partikeln (Puralox, 56 bis 63 μm) verwendet. Der Druckverlust durch eine 6 mm hohe Schüttung war zwar etwas geringer (~ 500 mbar bei 450 mL/min, ~ 800 mbar bei 900 mL/min), aber für die Messung von Light-Off-Temperaturen immer noch zu hoch.

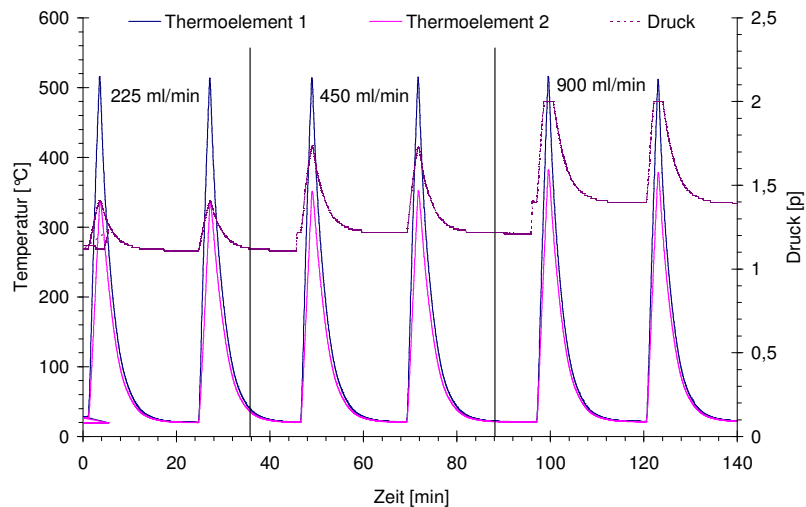


Abbildung 5-11 Heiz- und Abkühlrampen bei einem Volumenstrom von 225, 450, 900 mL/min Luft durch Reaktor, dies entsprach 160, 320, 640 kVh^{-1} ; Thermoelement 1 (blau) direkt in der ~ 6 mm hohen Schüttung aus Washcoat-Pulver, Thermoelement 2 (rot) ~ 2 cm unterhalb der Katalysatoraufnahme.

Als nächster Schritt zur Verringerung des Druckverlustes folgte nun die Verringerung des Katalysatorvolumens auf 3 mm Schütthöhe. Damit einher ging auch eine Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit auf nun 212 mL/min für eine Raumgeschwindigkeit von 150.000 VVh^{-1} .

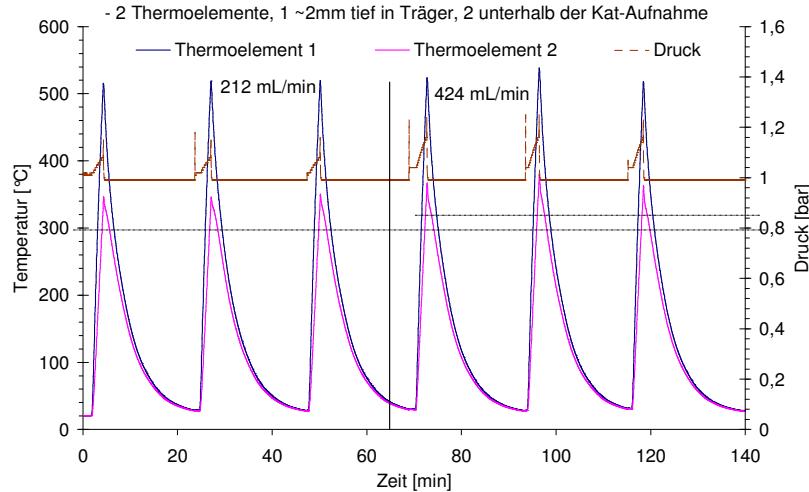


Abbildung 5-12 Heiz- und Abkühlrampen bei einem Volumenstrom von 212, 424 ml/min Luft durch Reaktor, dies entsprach 150, 300 kVVh⁻¹; Thermoelement 1 (blau) direkt in der ~3mm hohen Schüttung aus Washcoat-Pulver, Thermoelement 2 (rot) ~2 cm unterhalb der Katalysatoraufnahme.

Der Druckverlust konnte so auf ~100 mbar bei 150.000 VVh⁻¹ und ~200 mbar bei 300.000 VVh⁻¹ verringert werden; eine Übersicht über diese Messungen liefert Abbildung 5-12.

5.1.3 Machbarkeitsprüfung

Durch die vorangegangenen Messungen während der Reaktorentwicklung konnte die Eignung des Reaktors für das gewünschte Messprogramm verifiziert werden. Für die weitere Evaluierung war es nun notwendig, den Reaktor unter realen Bedingungen (mit Katalysator und Reaktionsfeed) zu testen. Für sämtliche in diesem Abschnitt durchgeführte Messungen wurde der industrielle Referenzkatalysator 2 (1,41 Gew.-% Pt auf Al₂O₃) verwendet. Die mit dem ersten Testaufbau möglichen Volumenströme können Tabelle 5-4 entnommen werden.

Tabelle 5-4 Regelbereiche für die eingesetzten Gasströme.

Art des Volumenstroms	Komponente	Regelbereich
Balancegas	N ₂ , für Ar und He sind entsprechend höhere Volumenströme möglich	60 bis 180 mL/min
Testgas 1	O ₂ , Propan, CO, CO ₂ , N ₂ oder Ar	10 bis 70 mL/min
Testgas 2	NO, SO ₂ , Ar	1 bis 10 mL/min
Wasserverdampfer	Wasser flüssig	0,5 bis 9 g/h

Die Analyse des Produktstroms übernahm in den ersten Messungen ein „URAS E10-R-Spektrometer“. Der Gasanalysator wurde direkt an den Ausgang des Reaktors angeschlossen. Auf eine Wasserdosierung wurde bei den ersten Messungen verzichtet.

Die Erfassung der als unterschiedliche Spannungen ausgegebenen Messdaten des URAS erfolgte mittels einer in Visual Basic geschriebenen Steuerungssoftware. Dieselbe Software sorgt auch für die Regelung der MFCs. Die Software rechnete anschließend die vom URAS übermittelten Spannungen wieder in Konzentrationen um.

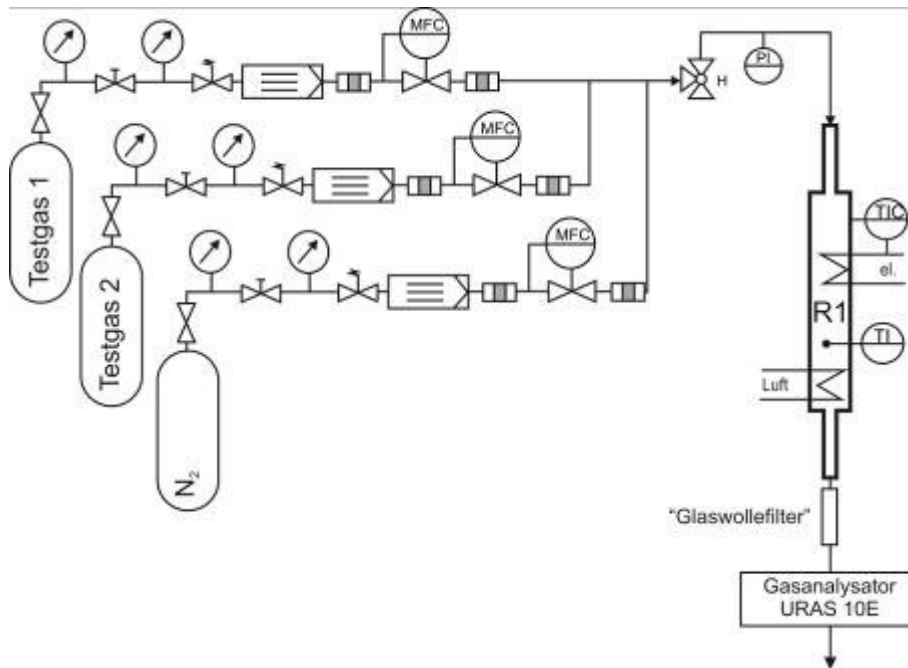


Abbildung 5-13 Messanordnung für erste Messungen mit realem Katalysator.

Ein Problem in der Analytik bestand im langen Weg der Gase durch das URAS. Das Gerät war zwar in der Lage, CO, CO₂, SO₂ und O₂ zu detektieren, das zu durchströmende Totvolumen für die in den ersten Messungen interessante Komponente CO betrug jedoch ~ 37 mL. Bei einem Volumenstrom von 212 mL/min für eine Raumgeschwindigkeit von 150.000 VVh⁻¹ ergab sich somit eine Detektorverzögerung von gut 10 Sekunden.

Um auf jeden Fall eine Änderung in den CO-Konzentrationen beobachten zu können, wurde zuerst mehr Katalysator eingewogen (~100 mg) als für spätere Messungen (~70 mg) vorgesehen war. Die Zusammensetzung des Testgasgemisches entsprach noch nicht derjenigen des zu simulierenden realen Diesellabgasgemisches.

Der genaue Messablauf und die Ermittlung des Totvolumens sind im Anhang beschrieben.

In Abbildung 5-14 wurden schon erste Probleme deutlich. CO₂ konnte mit dem vorhandenen URAS nicht in den gewünschten Konzentrationen detektiert werden. Selbst die Ausgangskonzentration von 2 Vol.-% CO₂ lag außerhalb des Messbereichs und würde mit steigenden Temperaturen durch die Oxidation von CO und Propan weiter zunehmen.

Es war aber auch zu erkennen, dass mit dem Versuchsaufbau eine gute Reproduzierbarkeit zu erreichen ist. Das leichte Absinken des CO-Anteils (blau) über die Zeit war auf Schwankungen im Detektor des URAS zurückzuführen. Bei Bypassmessungen und Messungen mit Luft zeigte sich, dass die gemessenen Konzentrationen nach einer Kalibrierung mit Luft innerhalb von 90 bis 120 Minuten sanken.

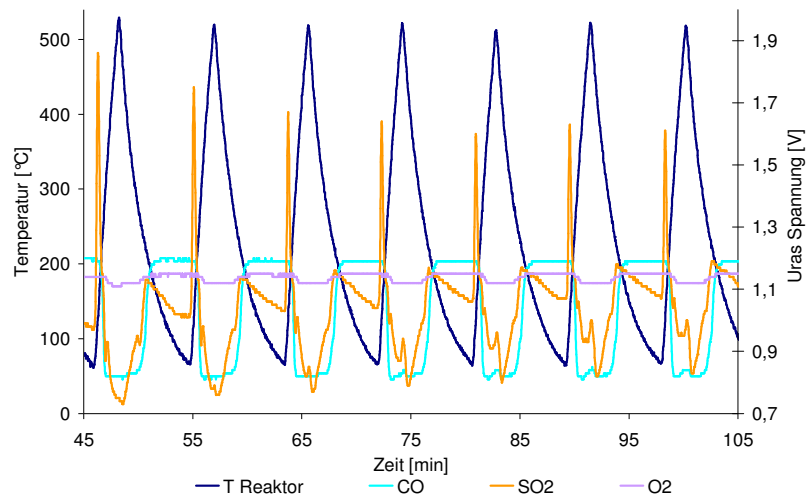


Abbildung 5-14 Erste Reproduzierbarkeitsmessung mit 100 mg Katatalysator; 176 ml/min N₂, 25,6 mL/min Testgas 1, 2,25 mL/min Testgas 2, 150.000 VVh⁻¹.

Um Beschädigungen am URAS zu vermeiden wurde nach dieser Messung am Ausgang des Reaktors ein mit Glaswolle gefülltes Stück Schlauch montiert. Sichtbar wurden nach den ersten Messungen auch starke Korrosionserscheinungen an den Innenwänden und an den Dichtungen des Reaktors. Da bei den vorliegenden Messungen noch kein Wasser zudosiert wurde (um den Gasanalysator vor Beschädigungen zu schützen), ist bei kommenden Messungen mit noch stärkerer Korrosion durch die Bildung von Schwefelsäure zu rechnen.

Eine genaue Auswertung der ermittelten Messdaten zeigte jedoch, dass der theoretisch ermittelte Zeitversatz zwischen dem Katalysatorbett und dem URAS nicht genau genug war. Ein Zeitunterschied von 3 Sekunden machte bei Heizrampen von 143 K/min einen Unterschied in den ermittelten T₅₀-CO-Light-Offs von 10 °C aus. Dies war zum Teil auch auf den sehr reaktiven Katalysator zurückzuführen, dieser zeigte eine sehr steile LOK. Es war also notwendig den Zeitversatz unter Reaktionsbedingungen zu bestimmen. Zur Bestimmung des Zeitversatzes bot sich die Beobachtung der Wärmetönung an. Hierfür wurden 250 mg Katalysator in den Reaktor eingebracht. Der Reaktor wurde unter einem Stickstoffstrom von 142 mL/min auf 200 °C aufgeheizt. Anschließend wurde Testgas 1 mit 72 mL/min dazugeschaltet, um einen Gesamtvolumenstrom von 214 mL/min zu erreichen. Dieser Volumenstrom entspricht einer Raumgeschwindigkeit von 150.000 VVh⁻¹ bei einem Volumen des Katalysatorbettes von 3 mm Höhe und 6 mm Durchmesser. Aufgezeichnet wurden die Spannungen des URAS und die IST-Werte des Testgas-1-MFCs, die durchgeführten Messungen sind in Abbildung 5-15 zu sehen.

Das genaue Messproramm zur Durchführung der Bestimmung des Zeitversatzes ist im Anhang hinterlegt. Aus der Zeitdifferenz zwischen Anschalten des Testgases 1 und der Erhöhung der Temperatur im Katalysatorbett konnte der Zeitversatz zwischen Katalysatorbett und URAS bestimmt werden.

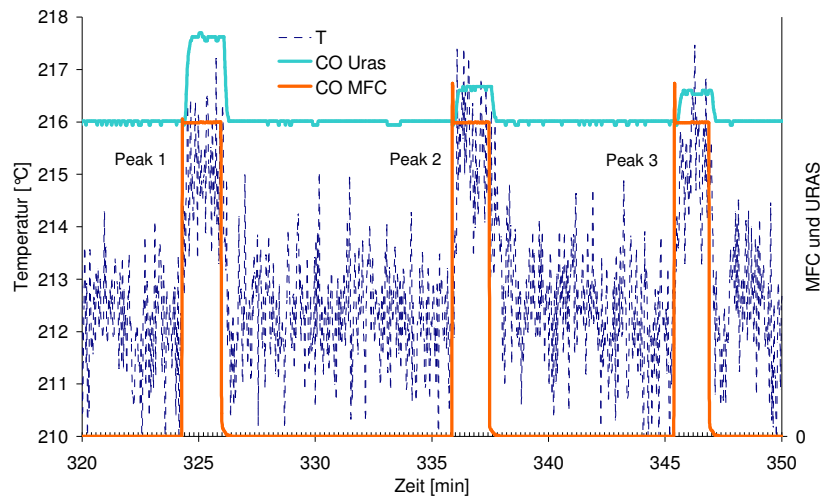


Abbildung 5-15 Wärmetönung, MFC IST-Wert und URAS-Detektorsignal zur Bestimmung des Zeitversatzes zwischen Katalysatorbett und URAS.

Die rote Linie zeigt die Sprungfunktion des Testgas-1-MFCs, die türkisarbene Linie gibt die gemessene Temperatur wieder. Nach Beendigung der Messungen wurden einzelne Schaltzyklen herausgesucht und der Zeitversatz bestimmt. Das Verfahren ist in der folgenden Abbildung 5-16 dargestellt. Nach dieser Methode ergab sich ein Zeitversatz zwischen Katalysatorbett und Detektor von 6 Sekunden. Mit der nun genau bestimmten Detektorverzögerung und dem URAS war es jetzt möglich, zumindest für CO direkte Light-Off-Kurven aufzuzeichnen und den T_{50} -CO-Light-Off zu bestimmen.

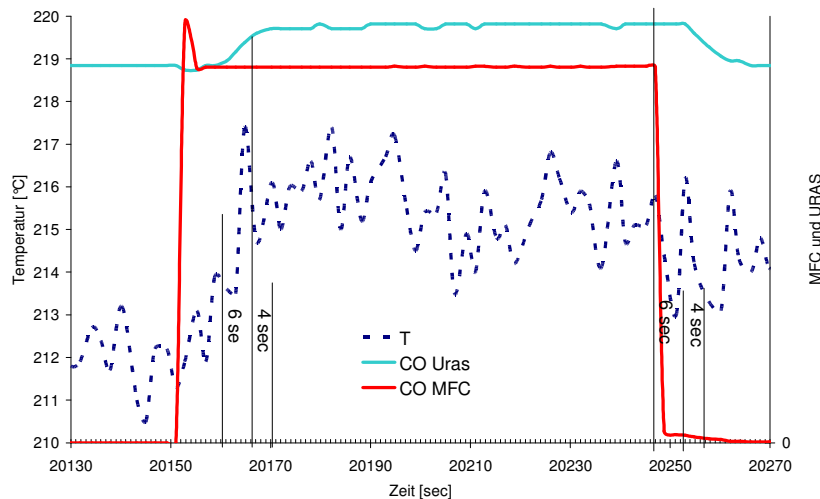


Abbildung 5-16 Beispiel für die Bestimmung des Zeitversatzes zwischen Katalysatorbett und URAS.

Abbildung 5-17 zeigt ein Beispiel für eine aufgezeichnete Light-Off-Kurve und deren Auswertung mit dem zu ermittelnden Zeitversatz. Für eine erste Bestimmung von CO-Light-Offs wurden 3 Katalysatorproben zu je 70 mg für eine 50 μ m und eine 100 μ m Kornfraktion abgewogen, in den Reaktor überführt und dort dem Messprogramm unterworfen. Somit wurden Messkurven

erhalten, mit denen die Light-Off-Temperatur nach dem oben vorgestellten Verfahren bestimmt werden konnte. Auf Wasser im Feed wurde jedoch zunächst aus Korrosionsgründen und zum Schutz des URAS verzichtet.

Um nun die LOT einer Messung zu bestimmen wurde in einem Temperatur/Konzentration vs. Zeit-Diagramm (vgl. Abbildung 5-17) der Zeitpunkt gesucht, bei dem 50 % Umsatz an CO vorlagen.

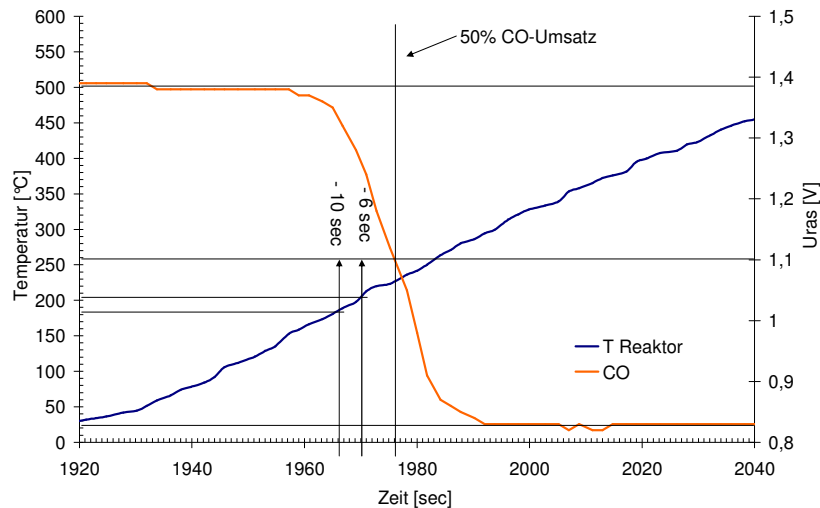


Abbildung 5-17 Beispiel einer Bestimmung der Light-Off-Temperatur.

Ausgehend von diesem Zeitpunkt kann am Graphen für den Temperaturverlauf die entsprechende LOT abgelesen werden; diese LOT ist jedoch nur korrekt wenn die Detektorverzögerung gleich null ist. Aufgrund der oben festgestellten Detektorverzögerung muss die LOT noch entsprechend korrigiert werden: von dem Zeitpunkt an dem 50 % CO-Umsatz vorlagen, wurden also 6 bzw. 10 Sekunden abgezogen und die LOT erneut abgelesen.

Tabelle 5-5 Light-Off-Temperaturen für unterschiedliche Detektorverzögerungen.

Detektorverzögerung [s]	T50-CO-Light-Offs für Katalysatorproben mit unterschiedlichen Korngrößen				
	LOT1	50µm LOT2	LOT3	100µm LOT4	LOT5
6	195	205	215	210	215
10	180	185	200	200	200

Wie in Tabelle 5-5 zu sehen ist, lagen die ermittelten CO-Light-Offs sehr nahe zusammen. Der Reaktor und der bisherige Aufbau lieferten reproduzierbare Ergebnisse.

5.1.4 Verdünnungseinrichtung

Um den Zeitversatz zwischen Reaktorausgang und Analytik zu verringern und um Analytikgeräten einen größeren Produktstrom zur Verfügung zu stellen, wurden Versuche mit der in Abbildung 5-18 dargestellten Verdünnungseinrichtung durchgeführt. Mit diesem Aufbau wurde

der durch den Reaktor geleitete Feed von 212 mL/min mit der 10-fachen Menge an Stickstoff verdünnt (bei den bisher durchgeführten Versuchen mit 212 mL Feed pro Minute wurden also 2,12 L pro Minute Stickstoff am Ausgang hinzugegeben).

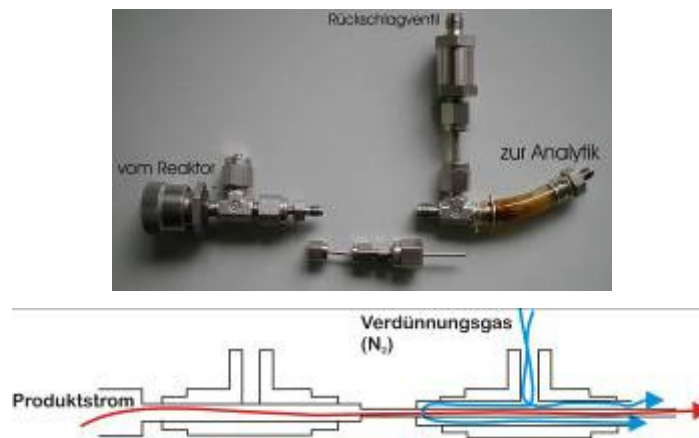


Abbildung 5-18 Schema der Verdünnungseinrichtung.

Zur Evaluierung der Verdünnungseinrichtung wurde Referenzkatalysator 2 verwendet. Die Messungen fanden ohne die Verwendung von Wasser im Feed statt. Durch die bauart- und altersbedingten Schwankungen in den Detektorspannungen wurde das URAS vor jedem Versuch mit Feeds unterschiedlicher CO-Konzentrationen aber gleichen Volumenströmen kalibriert.

Für 50 % CO im Feedstrom wurde der Mittelwert der bei diesem Feed anliegenden Detektorspannung ermittelt. Um die T_{50} -CO-Light-Off-Temperatur letztendlich zu ermitteln, wurden jeweils ein Wertepaar aus Spannung/Zeit und Temperatur/Zeit vor und nach dem Mittelwert der Detektorspannung für 500 ppm CO zur Erstellung einer Geradengleichung herangezogen. Die Light-Off-Temperaturen wurden schließlich aus den so erstellten Geradengleichungen ermittelt. Für alle Messungen wurden 60 mg des Referenzkatalysators 2 und die in Tabelle 5-6 aufgeführte Feedzusammensetzung verwendet.

Tabelle 5-6 Für die Evaluierung der Verdünnungseinrichtung verwendete Gaszusammensetzung.

	Komponente						
	Propen	CO ₂	O ₂	CO	NO	SO ₂	N ₂
Konzentration	500 ppm	2%	4%	1000 ppm	400 ppm	300 ppm	Rest

Ohne Verdünnung

Für die Bestimmung der Light-Off-Temperaturen wurden nun Spannung/Zeit- und Temperatur/Zeit-Wertepaare über und unter 1,31 Volt herangezogen und zwischen den Wertepaaren eine lineare Abhängigkeit angenommen (siehe Abbildung 5-19 und Abbildung 5-20).

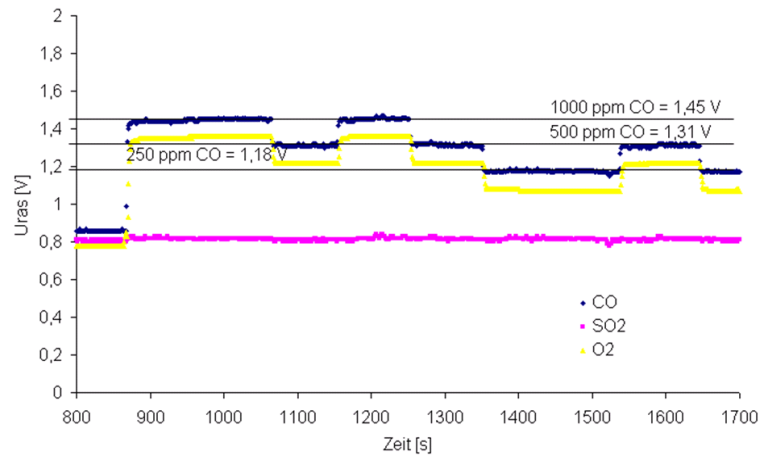


Abbildung 5-19 Kalibrierung des URAS mit unterschiedlichen Feedkonzentrationen, ohne Verdünnung.

Die so erzeugten Geradengleichungen wurden verwendet, um die T_{50} -CO-Light-Off-Temperaturen zu berechnen.

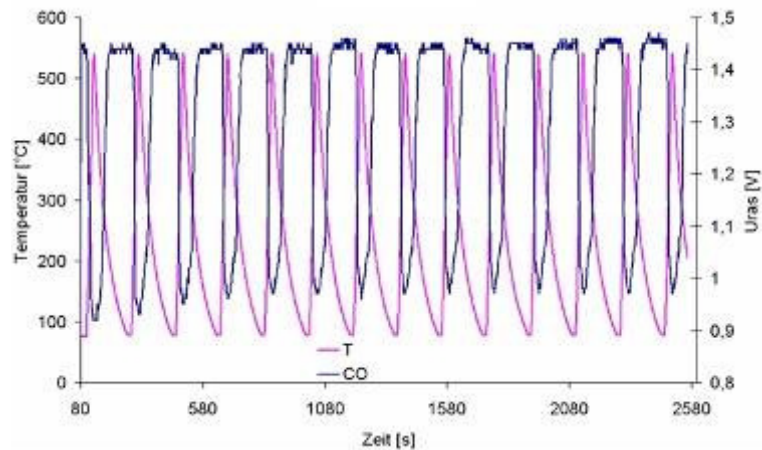


Abbildung 5-20 CO-Light-Off-Kurven für Referenzkatalysator 2, ohne Verdünnung.

Abbildung 5-21 und Abbildung 5-22 zeigen die Kalibrierung des URAS und die gemessenen Light-Off-Kurven des Referenzkatalysators 2. Die aus den Messdaten ermittelten CO-Light-Off-Temperaturen befinden sich in Tabelle 5-7.

Mit Verdünnung

Die Detektorspannung für 50 % CO-Umsatz lag aufgrund der Verdünnung hier bei 1,09 Volt. Die Bestimmung der T_{50} -CO-Light-Off-Temperaturen erfolgte analog der Messungen ohne Verdünnung.

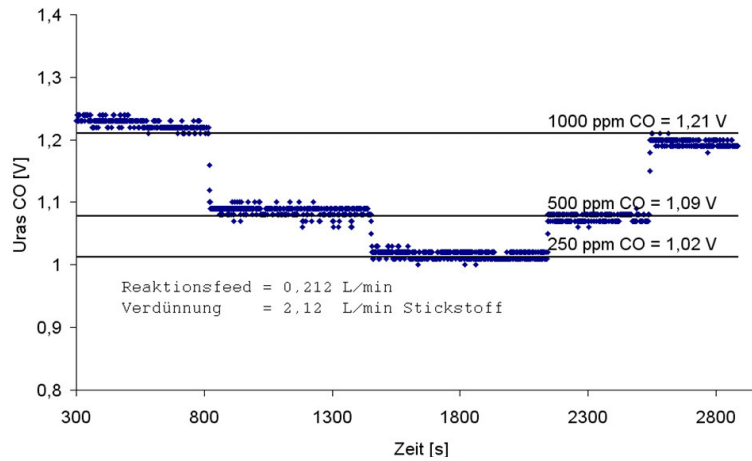


Abbildung 5-21 Kalibrierung URAS mit unterschiedlichen Feedkonzentrationen, Verdünnung des Feeds.

Ein Vergleich der T_{50} -Light-Off-Temperaturen, gemessen ohne und mit Verdünnung, zeigte keine erkennbaren Unterschiede. Auch die Reproduzierbarkeit der ermittelten Light-Off-Temperaturen ist gegeben.

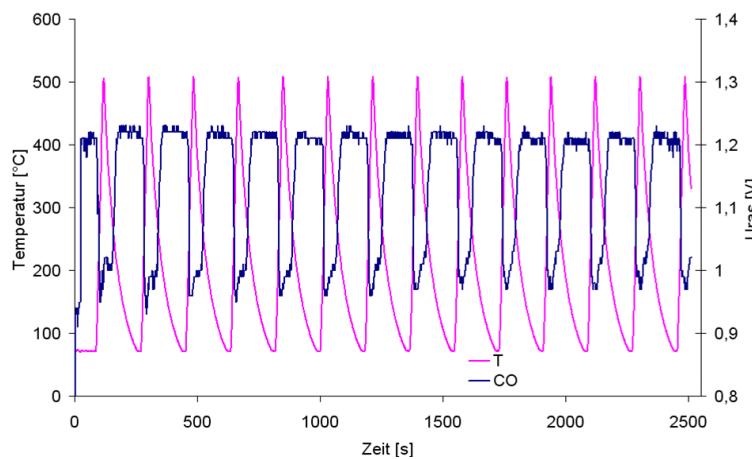


Abbildung 5-22 CO-Light-Off-Kurven für Referenzkatalysator 2, mit Verdünnung des Feeds.

Die in vorherigen Messungen in Betracht gezogene Detektorverzögerung von ~ 6 Sekunden ist hier nicht mehr nötig, die Empfindlichkeit des URAS ist auch bei geringen Volumenströmen von 212 mL/min hoch genug für eine erste Bestimmung von CO-Light-Off-Temperaturen.

Tabelle 5-7 T_{50} -CO-Light-Off-Temperaturen ohne/mit Verdünnung, Messungen mit Referenzkatalysator 2.

		T_{50} -CO-Light-Off-Temperaturen [°C]									
ohne	Verdünnung	256	258	253	252	255	254	253	252	247	250
mit		247	245	246	249	250	251	252	251	251	254

Eine genauere Verifizierung ist durch Variieren der Temperaturrampen möglich. Wenn bei Rampen mit geringerer Steigung wie zum Beispiel 5 K/min ähnliche Light-Off-Temperaturen erreicht werden wie bei den maximal vorgesehenen Rampen mit 3 K/s, spielt die Verzögerung beim Durchspülen der Küvetten in dem hier vorliegenden Versuchsaufbau keine so große Rolle wie erwartet.

5.1.5 Endgültiges Reaktordesign

Wie schon weiter oben beschrieben sollten in der aufzubauenden Katalysatortestapparatur 5 Reaktoren parallel betrieben werden. Hierzu musste das Design erneut modifiziert werden, um die Handhabbarkeit weiter zu verbessern. Um das Anschließen der Reaktoren an die Stromversorgung, die Druckluft, die Gasversorgung und die Thermoelemente möglichst einfach zu gestalten, wurden Reaktorein- und -ausgang auf die „untere“ Seite und die Anschlüsse für die Thermoelemente und die Heizung auf die „obere“ Seite gelegt.

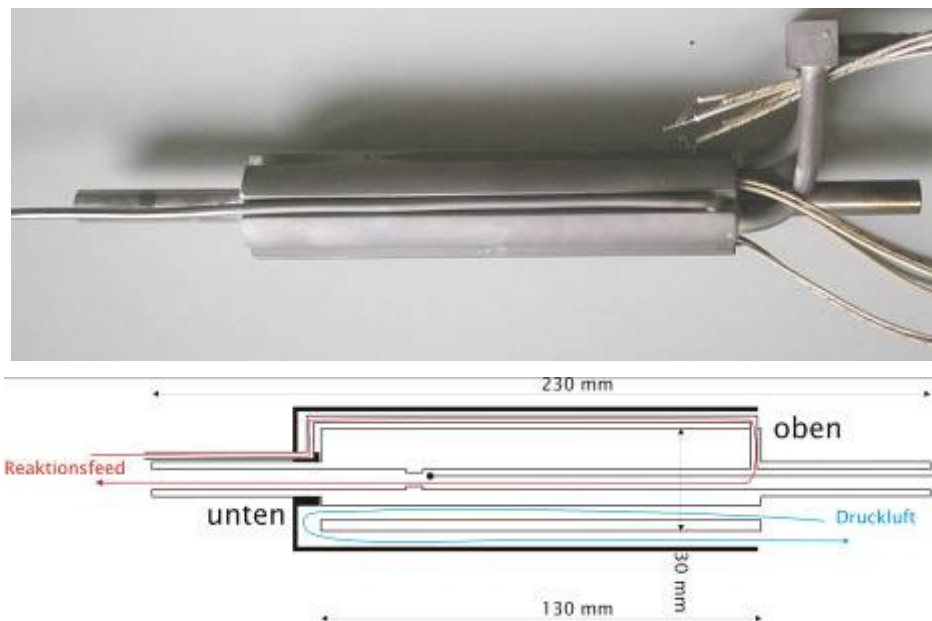


Abbildung 5-23 Darstellung und Abmessungen des endgültigen Reaktordesigns.

Hierdurch wurde auch gewährleistet, dass die Feedzuleitung immer auf einer Temperatur von $\sim 70^\circ\text{C}$ gehalten wird, um das Kondensieren des Wassers zu verhindern. Durch das Verlegen der Feedgaszuführung direkt an die Reaktoraussenseite wurde das Reaktionsgas auch während der Heizrampe vorgewärmt. Ein weiterer Vorteil bestand in der jetzt nach oben austretenden Kühlluft.

5.1.6 Versuchsanlage

Im Folgenden wird auf den Aufbau des Testapparatur selbst, den kompletten Versuchsaufbau mit den Funktionen der einzelnen Komponenten und der Steuerung/Automatisierung des Messvorgangs genauer eingegangen.

5.1.6.1 Messstand

Es handelte sich hierbei um ein Stahlgestell mit $\sim 1\text{ m}$ Höhe, $\sim 0,5\text{ m}$ Breite und $\sim 0,3\text{ m}$ Tiefe zur Aufnahme der Auf- und Einbauten. Die genauen Abmessungen und Positionen der Auf- und

Einbauten sind Abbildung 5-24 zu entnehmen. Dieses Gestell nahm neben den 5 Reaktoren auch die komplette Gasversorgung mit den MFCs, die Wasserversorgung durch den LFC, das 12-Wege-Ventil zum Schalten zwischen den Reaktoren und die Magnetventile zur Steuerung der Druckluftkühlung auf.

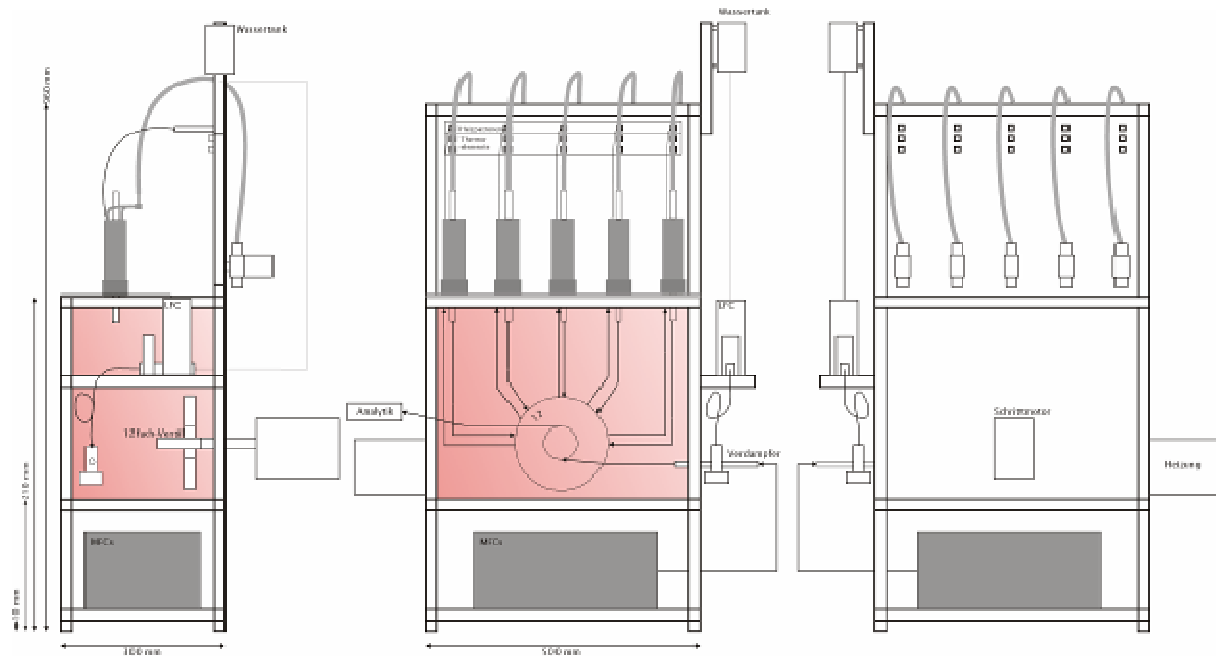


Abbildung 5-24 Abmessungen des kompletten Reaktorsystems.

Durch den kompakten und modular gestalteten Aufbau wurde einfaches Transportieren und Modifizieren gewährleistet. Der Aufbau war so kompakt, dass er in einem Standardabzug untergebracht werden könnte. Die Ein- und Ausgänge der Reaktoren befanden sich wie das 12-Wege-Ventil in einem von einem Radiallüfter beheizten und isolierten Gehäuse, um das Auskondensieren des Wassers zu verhindern. Im Inneren des beheizten Teils befand sich auch die oben vorgestellte Verdünnungseinrichtung. Der beheizte Teil war mit einer Klappe für einfachen Zugriff ausgestattet, die Leitungen vom 12-Wege-Ventil zu den Reaktoren und wieder zurück wurden aufgrund der Handhabbarkeit als Teflonschläuche ausgeführt.

Die MFCs für die Gasversorgung wurden unter dem beheizten Teil montiert, der LFC mit Wasserversorgung befand sich auf der rechten Seite, die Druckluftventile für die Kühlung der Reaktoren sowie der Schrittmotor zum Schalten des 12-Wege-Ventils auf der Rückseite.

Die Heizregler der Reaktoren, des beheizten Innenraums, des Verdampfers und der Zuleitung zur Analytik befanden sich wie die Module zur Regelung und Automatisierung in separaten Gehäusen.

5.1.6.2 Versuchsaufbau

Im Folgenden werden die Komponenten des Versuchsaufbaus und ihr Zusammenspiel beschrieben. Abbildung 5-25 zeigt das Fließschema, Abbildung 5-26 die Abmessungen des kompletten Aufbaus im Labor

Zur besseren Orientierung sind die wichtigsten Bestandteile auf beiden Abbildungen von 1 bis 9 durchnummeriert. Eine Erklärung der einzelnen Bestandteile erfolgt analog der Nummerierung.

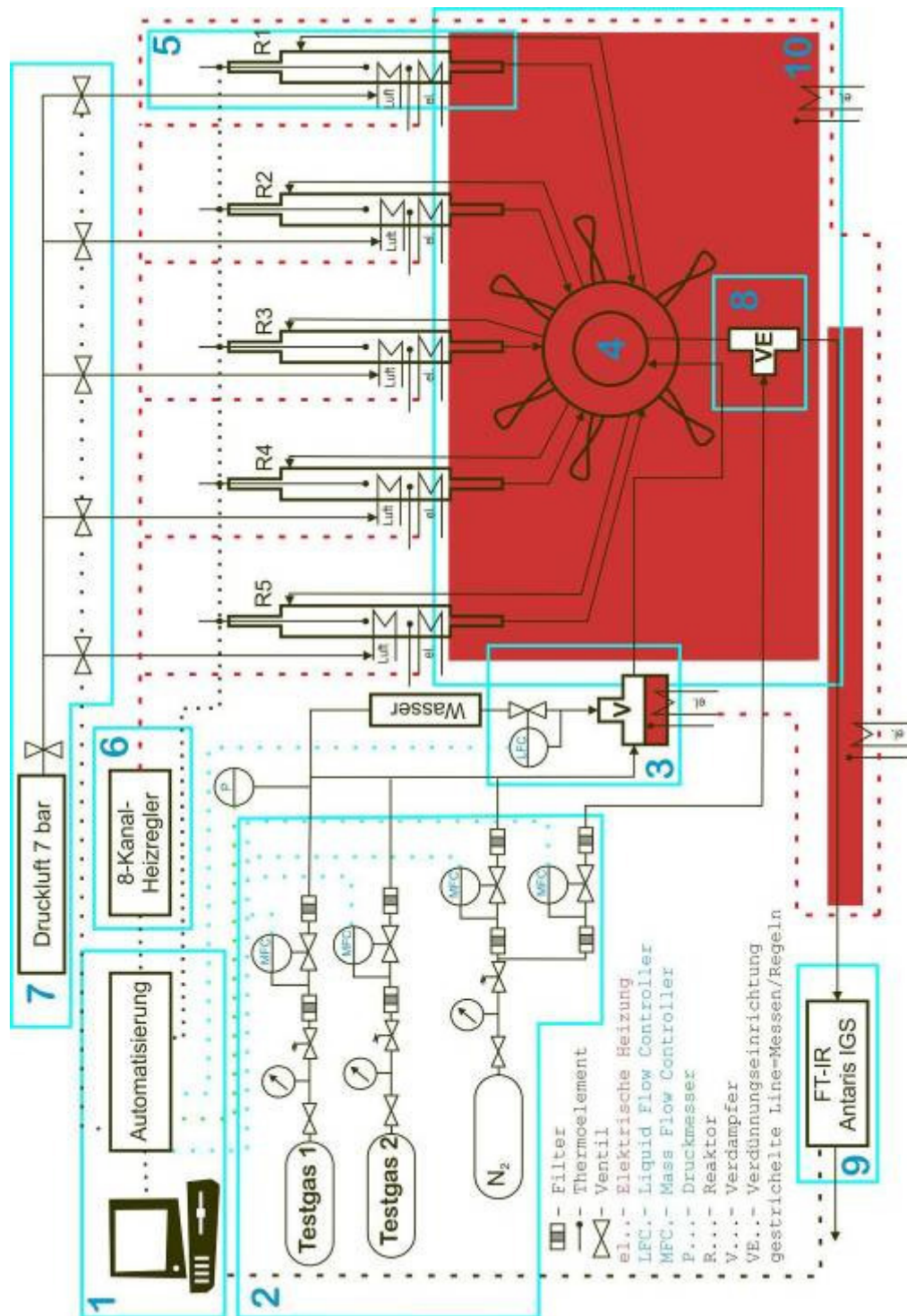


Abbildung 5-25 Fließschema des Versuchsaufbaus.

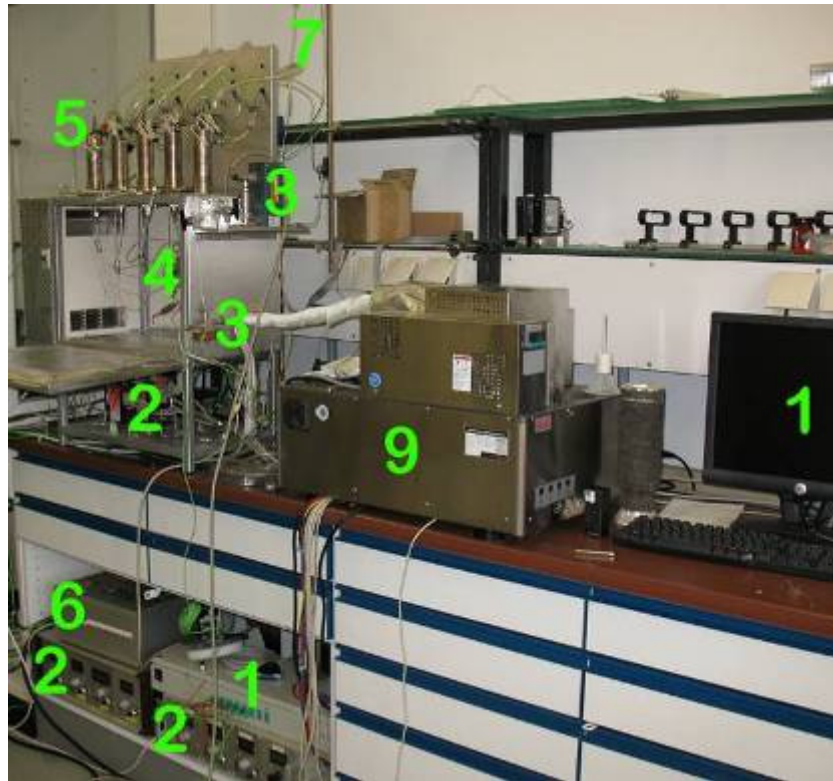


Abbildung 5-26 Gesamter Versuchsaufbau.

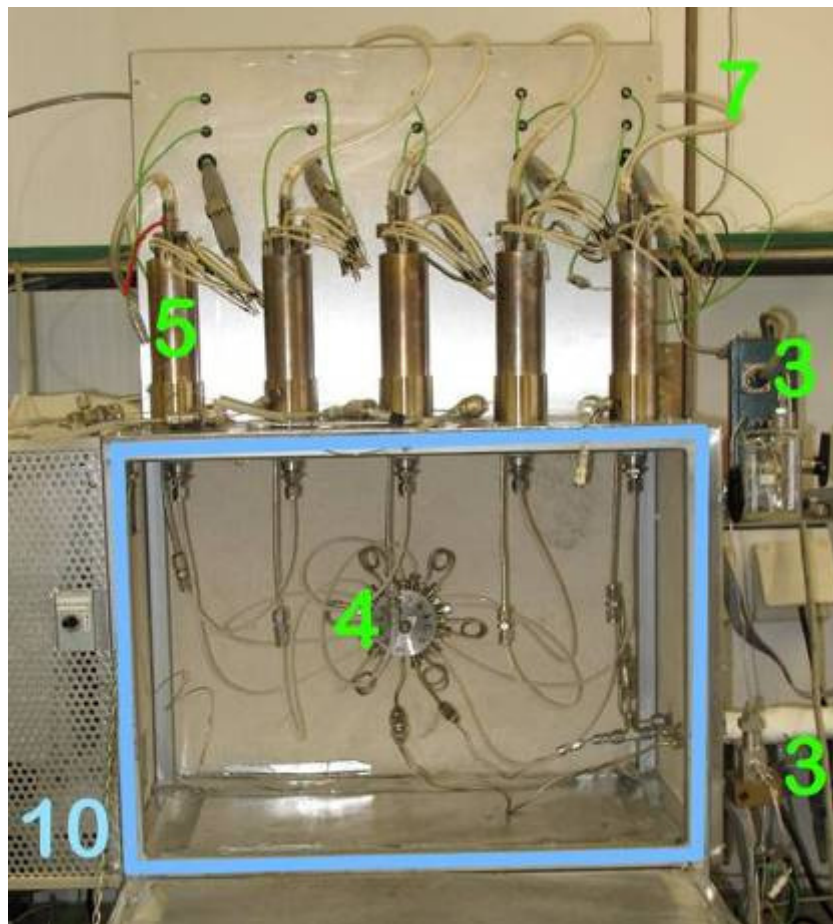


Abbildung 5-27 Details Messstand.

(1) Automatisierung

Die komplette Anlage inklusive der Analytik wurde automatisch gesteuert. Ein PC übernahm neben der Aufzeichnung der Messdaten der Analytik (siehe Punkt 9) und der Temperaturdaten die Automatisierung, die Regelung der Gaszusammensetzung, das Umschalten zwischen den Reaktoren über eine 12-Wege-Ventil/Schrittmotor-Kombination, die Ansteuerung der Druckluftventile zur Kühlung der Reaktoren und die Steuerung der Heizrampen.

Tabelle 5-8 Funktionen der verwendeten Nudam-Module.

Nr.	Typ	Funktion
1	ND-6530	Modul zur Kommunikation und Aufzeichnung der Daten mit dem PC
2	ND-6018	Aufzeichnung der Temperaturen der Reaktoren, des Ofens und des Verdampfers
3	ND-6063	Relais-Modul zum Schalten der Heizregler
4	ND-6018	Aufzeichnung der IST-Werte der MFCs und des Druckmessers
5	ND-6063	Relais-Modul zum Schalten der Druckluftventile und des 12-Wege-Ventils
6	ND-6024	Modul zur Vergabe der SOLL-Werte der MFCs

Die komplette Steuerung, Automatisierung und Datenaufzeichnung der Testapparatur erfolgte durch verschiedene Nudam-Module der Firma Adlink. Tabelle 5-8 erläutert die Funktionen der verwendeten Module, Abbildung 5-28 zeigt die Verdrahtung.

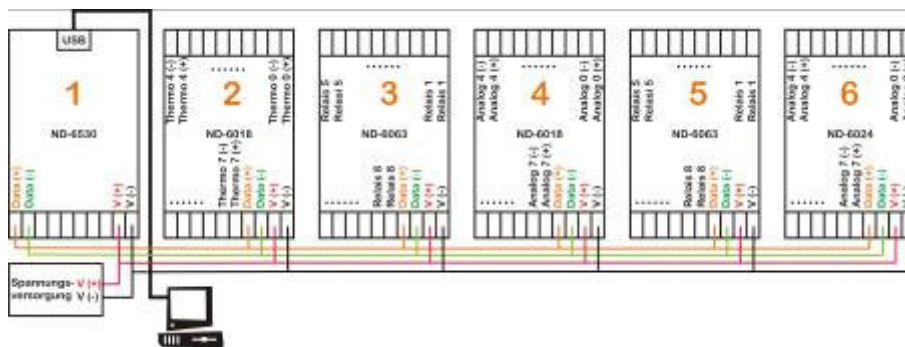


Abbildung 5-28 Module der Automatisierung.

(2) Gasversorgung

Das für die Messungen benötigte Abgasgemisch wurde durch das Mischen dreier Gasströme zusammengestellt. Das Abgasgemisch selbst wurde in 2 Druckgasflaschen vorgelegt (siehe Kapitel 5.1.1, ab Seite 73). Die Gasströme dieser beiden Flaschen wurden anschließend vor ihrem Eintritt in den entsprechenden Reaktor durch Stickstoff auf die gewünschten Konzentrationen verdünnt. Die Zudosierung von Wasser erfolgte durch einen Verdampfer (Punkt 3) vor dem 12-Wege-Ventil. Nach der Reaktion wurde der Produktgasstrom 10-fach verdünnt, um eine Detektorverzögerung der Analytik (Punkt 9) auszuschließen. Diese Verdünnung beugte auch Korrosionsproblemen innerhalb der Analytik vor. Im simulierten Abgas befanden sich im unverdünnten Strom immerhin 30 ppm SO₂, 400 ppm NO und 10 % Wasser.

Die Gaszusammensetzungen der Testgasflaschen sind in Tabelle 5-2 auf Seite 75 zu finden, die Konzentrationen der Komponenten des Reaktionsfeeds können Tabelle 5-1 (Seite 74) entnommen werden. Die Dosierung der einzelnen Gase erfolgte über MFCs der Firmen Bronkhorst und Brooks, die Steuerung der MFCs übernahm die Automatisierung in Zusammenarbeit mit der Steuerungssoftware (Kapitel 5.1.6.3, ab Seite 98).

(3) Verdampfer

Die Wasserdosierung wurde mittels einer Kombination aus LFC und Verdampfer realisiert. Der LFC kann bis zu 10 g/h Wasser fördern, für den gewünschten Anteil von 10 % Wasser in einem Gesamtgasstrom von 212 mL/min sind 1 g/h ausreichend. Um Unregelmäßigkeiten bei der Dosierung zu unterbinden, verfügte der ~2 Meter oberhalb des LFCs angebrachte Wassertank über einen Druckausgleich zur Gasversorgung. Zum störungsfreien Betrieb waren blasenfreies Wasser und blasenfreie Leitungen zwingend notwendig. Dies wurde Spülen des LFC mittels eines 3-Wege-Hahns gewährleistet.

Der Verdampfer selbst bestand aus einem aus Edelstahl gedrehten T-Stück, in dessen Inneren sich Edelstahl-Spiral-Füllkörper zur Verringerung des Totvolumens und zur Vergrößerung der inneren Oberfläche befanden. Erhitzt wurde der Verdampfer durch einen mit einer 350W Heizpatrone ausgestatteten Messingblock. Die ideale Betriebstemperatur lag bei 119-123 °C bei einem gewünschten Gesamtvolumenstrom von 212 mL/min. Die Zuverlässigkeit der Dosierung wurde mit einem Massenspektrometer überprüft.

Es wurden auch alternative Dosierungsmöglichkeiten in Form einer HPLC-Pumpe und einer Spritzenpumpe evaluiert. Keine dieser Variationen erreichte jedoch die Genauigkeit und Zuverlässigkeit des verwendeten LFCs.

Die Regelung der Heizleistung erfolgte über den 8-Kanal-Heizregler (siehe Punkt 6).

(4) 12-Wege-Ventil

Bei dem Ventil handelt es sich um ein so genanntes „trapping flow path“ 12-Wege-Ventil der Firma VICI. Mit dieser Art Ventil fließt nur durch den jeweils geschalteten Reaktor bzw. die geschaltete Bypassschleife der Reaktionsgasstrom. Dieses Verhalten kam einem realen Anfahrverhalten am nächsten. Die Leitungen vom Ventil zu den Reaktoren bestanden aus Handhabbarkeitsgründen aus 1/8“-Teflonschläuchen.

Durch die Möglichkeit, mittels eines Schrittmotors 12 Positionen anzusteuern, ist es möglich, vor jedem Reaktor das Gasgemisch über eine Bypassschleife fließen zu lassen. Dadurch floß das Reaktionsgas direkt in die Analytik und die Gaszusammensetzung konnte so vor jeder Heizrampe überprüft werden.

Durch eine am Schrittmotor angebrachte Fernsteuerung war es möglich, die Position des Ventils direkt zu überprüfen und mit der in der Steuerungssoftware angezeigten Position zu vergleichen. Hierdurch konnten eventuelle Fehlschaltungen oder Blockierungen durch aus den Reaktoren ausgetragenen Katalysator festgestellt werden.

(5) Reaktoren

Bezüglich des Aufbaus der Reaktoren und deren Eigenschaften wird hier auf Kapitel 5.1.2 verwiesen. Hier soll nur auf den Einbau der Reaktoren in den Messstand weiter eingegangen werden. In Abbildung 5-25 ist die Position der Reaktoren innerhalb des Messstandes zu sehen. Der untere Teil der Reaktoren befand sich innerhalb des in der Regel auf 70 °C beheizten Innenraums (10). Die Reaktoren selbst wurden auch auf einer Temperatur von 70 °C gehalten. Diese Maßnahmen waren notwendig um die bis zu 10 % Wasser im Reaktionsfeed an der Kondensation zu hindern. Die Verbindung der Reaktoren mit dem 12-Wege-Ventil wurde, wie oben schon erwähnt, über Teflonschläuche realisiert. Die Verbindung der Reaktoren mit den Teflonschläuchen erfolgte am Reaktorausgang über Swagelok Vakuumverschraubungen. Die Dichtigkeit dieser Verbindung wurde durch einen durch die Verschraubung gequetschten Gummiring sichergestellt. Innerhalb dieser Verschraubung befand sich noch eine 6 mm durchmessende Glasfasermatte, um die Messzelle des FT-IR und das 12-Wege-Ventil vor Katalysatoraustrag zu schützen. Für die Eingangsseite wurden 1/8“ Edelstahlfittings verwendet. Jeder Reaktor verfügte über 2 Thermoelemente. Eines der Thermoelemente maß die Temperatur im Inneren des Katalysatorbettes, das Andere diente zur Regelung der Heizrampe.

(6) 8-Kanal-Heizregler

Für den Betrieb der Anlage wurden insgesamt 8 Heizregler benötigt. Jeder der 5 Reaktoren verfügte über je einen Heizregler. Drei weitere waren für den beheizten Innenraum, den Verdampfer und die Zuleitung zur Analytik erforderlich. Bei den verwendeten Reglern handelte es sich um Microprozessorregler vom Typ iTron DR100 der Firma JUMO. Alle 8 Regler wurden aus Gründen der Handhabbarkeit in ein Gehäuse eingebaut; die Spannungsversorgung erfolgte aufgrund der hohen Leistung über Drehstrom.

Durch eine Relaiskarte in der Automatisierung konnten die Heizregler Temperaturrampen zwischen 2 vorher festzulegenden Haltepunkten abfahren. Die Regler arbeiteten zwischen und nach dem Erreichen des jeweiligen Haltepunkts isotherm. Wenn nun ein Reaktor von 70°C auf 500°C aufgeheizt werden sollte, gab die Steuerungssoftware ein Signal an die Relaiskarte. Diese schaltete nun den 2. Haltepunkt an und der Regler heizte den Reaktor nach der eingegebenen Heizrampe auf. Nach einer vorgegebenen Zeit schickte die Steuerungssoftware ein erneutes Signal an

die Relaiskarte und diese schaltete den entsprechenden Heizregler wieder auf den 1. Haltepunkt von 70 °C.

Die Regler arbeiteten nach dem PID-Verfahren und ermöglichten eine Selbstoptimierung um die für die jeweilige Anwendung notwendigen Parameter selbst zu ermitteln. Die ermittelten Parameter befinden sich im Anhang.

(7) Druckluft

Die Druckluft wurde benötigt, um die Reaktoren innerhalb von 20 Minuten von 500 °C auf 70 °C abkühlen zu können. Die Druckluft stammte aus einem Kompressor, der staub- und wasserfreie Druckluft mit bis zu 8 bar lieferte.

Die Druckluftkühlung und somit auch die Magnetventile wurden von der Steuersoftware so geschaltet, dass die Luft immer durch 4 Reaktoren gleichzeitig strömte. Die Kühlluft floß selbst dann noch, wenn der entsprechende Reaktor schon auf 70 °C abgekühlt wurde. Die Druckluft wurde erst nach dem Umschalten vom Bypass auf einen Reaktor ausgeschaltet.

(8) Verdünnungseinrichtung

Hierbei handelt es sich um die in Kapitel 5.1.4 vorgestellte Verdünnungseinrichtung.

(9) Analytik

Die Produktströme wurden mit einem FT-IR-Spektrometer vom Typ Antaris IGS der Firma Thermo-Electron analysiert. Hierbei handelte es sich um ein speziell für die Analyse von Gasströmen gebautes IR-Spektrometer, das im Gegensatz zu Standard-Laborgeräten nicht für die Messung von Feststoffen geeignet ist. Der Vorteil dieses Umbaus ist die hohe Messfrequenz (eine Messung alle 1,3 Sekunden) und die Möglichkeit, durch eine 2-Meter-Messzelle mit einem einzigen Spektrum einen Multikomponenten-Feed (hier: CO, CO₂, Propan, NO, SO₂, Wasser) reproduzierbar zu analysieren.

Für die Analyse der Komponenten wurde ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter MCT-Detektor verwendet. Um Verfälschungen der Messungen durch in das Gerät diffundierendes Wasser und CO₂ zu unterbinden, wurde es ständig mit 2 L/min Stickstoff gespült.

(10) beheizbarer Innenraum

Im beheizbaren Innenraum waren die Unterseiten der Reaktoren, das 12-Wege-Ventil und die Verdünnungseinrichtung untergebracht. Diese Heizung diente dazu, ein Kondensieren des durch den Verdampfer in den Reaktionsgasstrom eingebrachten Wassers zu verhindern; als Heizelement diente ein Radiallüfter mit einer Heizwendel mit einer Leistung von 500 Watt.

5.1.6.3 Steuerungssoftware

Die Steuerungssoftware basierte auf Microsoft Visual Basic for Applications (VBA) und griff direkt auf die Automatisierung zu. Sie zeichnete nicht nur die Temperaturdaten und Umschaltzeitpunkte der Reaktoren auf, sondern startete auch die Heizrampen, schaltete das 12-Wege-Ventil und steuerte die Magnetventile und MFCs.

In Abbildung 5-29 ist der Hauptbildschirm der Steuerungssoftware zu sehen. Auf der linken Seite können die Volumenströme der Testgase festgelegt werden.

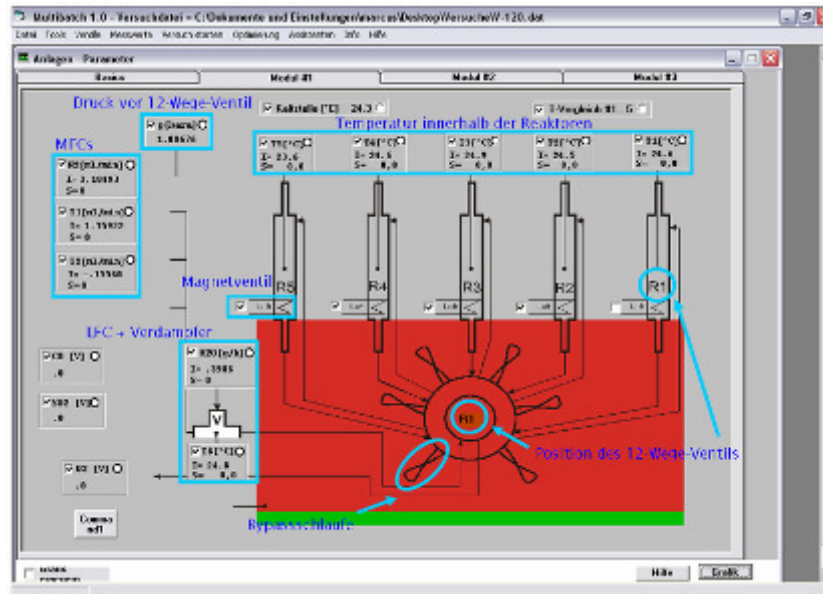


Abbildung 5-29 Hauptfenster der Steuerungssoftware.

Der Volumenstrom des Verdünnungsgases wurde manuell eingestellt. Oberhalb der Maske für die MFC-Steuerung befand sich die Anzeige für einen Druckmesser, der sich zwischen dem 12-Wege-Ventil und den MFCs befand. Der Druckmesser diente zur Bestimmung des Druckverlustes durch die Katalysatorschüttungen der einzelnen Reaktoren und konnte einen Druck von maximal 2 bar detektieren.

Auf der linken Seite befand sich die Maske für den LFC der Wasserversorgung. Hier konnte die Menge an Wasser, abhängig vom verwendeten LFC, eingestellt werden. Im Fall des verwendeten LFCs waren 0,5 bis 10 Gramm Wasser pro Stunde möglich. Außerdem konnte die Temperatur des Verdampfers eingestellt werden.

Schematisch ist die Position des 12-Wege-Ventils angezeigt. In der Abbildung ist „R1“ zu sehen, d.h. das Ventil ist so geschaltet, dass der Gasstrom über Reaktor 1 fließt. Für die Bypassposition über Schlaufe 1 ist in der Anzeige „By1“ zu sehen, für die Warte-Position in Reaktor 1 (Spülen des Reaktors mit Reaktionsgas bei Starttemperatur) gibt die Anzeige „Wa1“ aus.

Ergebnisse und Diskussion

Die Software zeichnete alle angezeigten Daten in Echtzeit auf. Die maximale Speicherfrequenz betrug eine Messung pro Sekunde. Durch einen Mausklick auf den Punkt jeder Maske war es möglich, sich die aufgezeichneten Daten grafisch darstellen zu lassen.

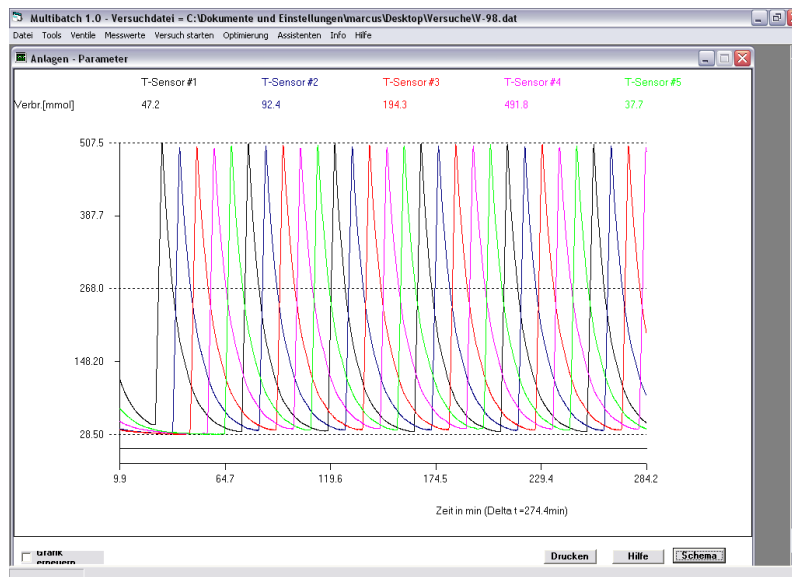


Abbildung 5-30 Beispiel des Temperaturverlaufs einer Messung.

Abbildung 5-30 zeigt ein Beispiel für die Datenaufzeichnung. Einzelne Bereiche der Darstellung konnten durch ein Auswahlviereck wie bei einem Bildbearbeitungsprogramm vergrößert werden. Hiermit war es möglich, Schwankungen in den Volumenströmen über die Zeit festzustellen und zu überprüfen, ob bei einer Messung über Nacht zumindest der Versuchsablauf ohne Probleme von statten ging.

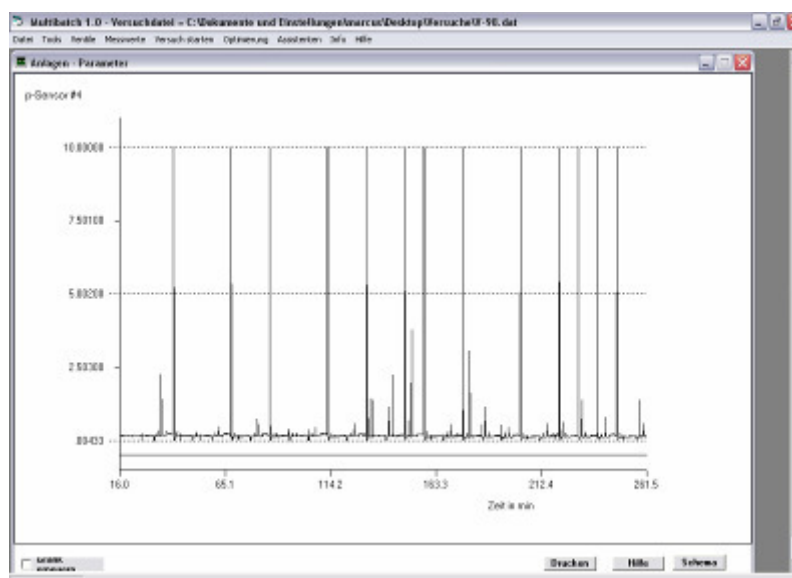


Abbildung 5-31 Beispiel des Druckverlaufs einer Messung.

Anhand Abbildung 5-31 wird deutlich, dass auch kurze Schwankungen und Störungen von der Software aufgezeichnet werden.

Abgebildet ist hier der Volumenstrom von Wasser in den Verdampfer. Durch genauere Analyse ist es möglich, die Spitzen mit dem Umschalten des 12-Wege-Ventils zu korrelieren. Durch die lange Leitung zum Verdampfer und das Füllen des Verdampfers mit Edelstahlfedern war das System jedoch in der Lage, Druckschwankungen durch Umschalten des 12-Wege-Ventils zu kompensieren und sich schnell wieder auf den gewünschten Zustand einzuregeln.

Abbildung 5-32 zeigt die so genannte Ventilsteuerung. Hier wurden die Zeiten für den Bypass, d. h. die Zeit, in der das Reaktionsgemisch durch die Bypassschlaufen fließt, eingestellt.

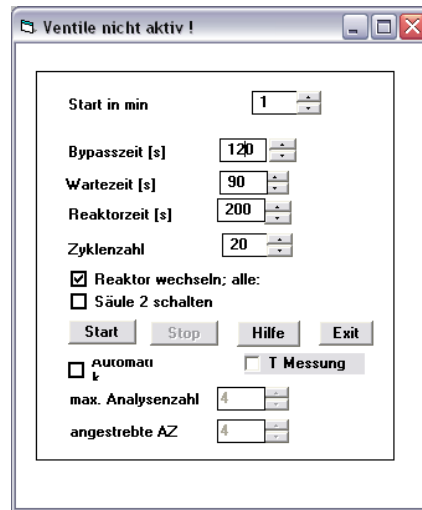


Abbildung 5-32 Ventilsteuerung.

Nach dem Umschalten vom Bypass auf den Reaktor begann die so genannte Wartezeit. Die Wartezeit bezeichnete die Zeit, die der Reaktionsfeed vor dem Start der Heizrampe durch den Reaktor floß. Diese Zeit war notwendig, um ein homogenes Gasgemisch vor dem Start der Heizrampe zu erhalten.

Am Ende der Wartezeit wurde die Heizrampe für den jeweiligen Reaktor gestartet. Nach Ablauf der Reaktionszeit schaltete die Software den 1. Haltepunkt des Heizreglers wieder an, das 12-Wege-Ventil schaltete auf die nächste Bypassschleife und beendete die Druckluftkühlung des nächsten Reaktors.

5.1.7 Vorbereitung der Messung

Im Folgenden werden Vorarbeiten beschrieben, die für einen reibungslosen, reproduzierbaren Betrieb der Anlage notwendig waren.

(a) Passivierung

Bei ersten Messungen ohne Katalysator in den Reaktoren und ohne Wasser im Feed konnte in allen Reaktoren keinerlei Umsatz festgestellt werden.

Tabelle 5-9 Vergleich der Umsätze **passivierter/unpassivierter** Reaktoren ohne Katalysator.

Reaktor Nr.	1	2	3	4	5
		passiviert		passiviert	
Umsatz CO bei 500°C [%]	16	0	47	1	66

Bei Messungen unter Wasserdosierung, also dem vollständigen simulierten Abgasfeed, zeigte sich jedoch ein auffälliger Blindumsatz von über 50 % CO beim Erreichen einer Temperatur von 500°C (siehe Abbildung 5-34 und Tabelle 5-9).

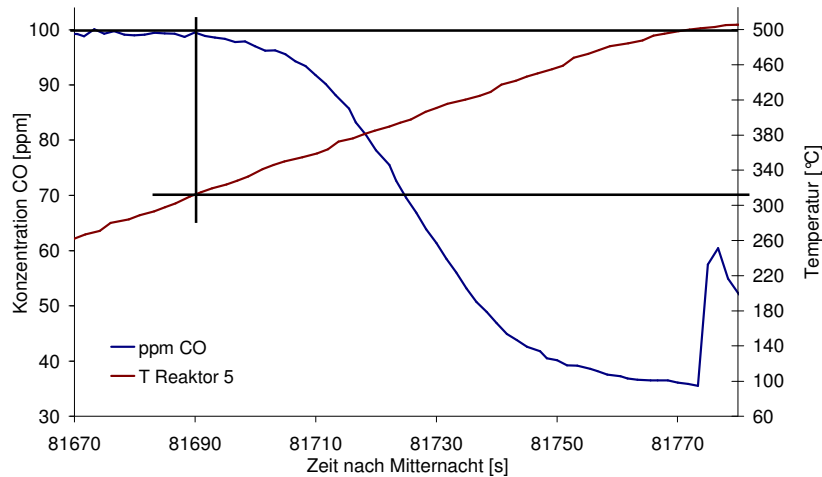


Abbildung 5-33 Messzyklus leerer Reaktor 5, nicht passiviert, beginnender Umsatz bei ~310°C. Es handelt sich um eine Vergrößerung des Zyklus aus Abbildung 5-34.

Die in Abbildung 5-34 auftretenden Spitzen sind auf Umschaltvorgänge des im Messstand verwendeten 12-Wege-Ventils zurückzuführen. Abbildung 5-33 zeigt den CO-Umsatz des nicht passivierten Reaktors Nummer 5 im Detail. Der Umsatz beginnt in diesem Fall bei ungefähr 310 °C, bei rund 420 °C beträgt der Blindumsatz von CO 50 %. Für Propan lässt sich kein Umsatz feststellen.

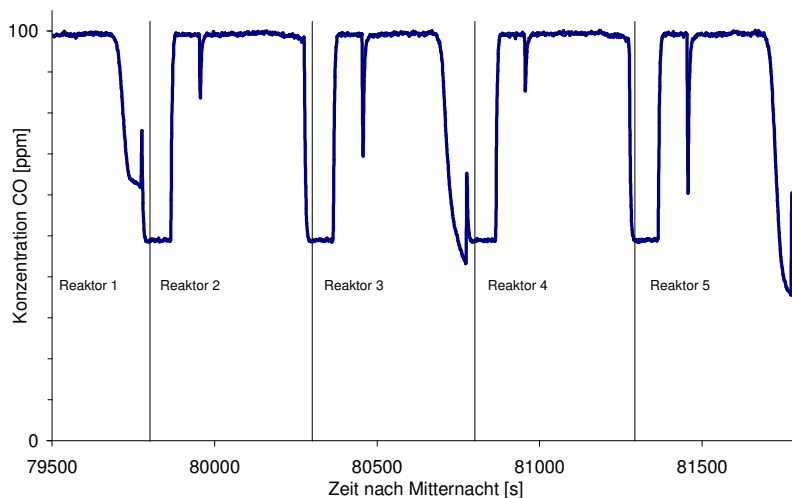


Abbildung 5-34 leere Reaktoren, Reaktoren 2 und 4 passiviert.

Für Katalysatoren, deren T_{50} - und T_{90} -CO-Light-Off-Temperatur bei unter 300 °C liegen, sollte dies kein Problem sein; bei diesen Temperaturen würde der CO-Umsatz nur durch den Katalysator hervorgerufen. Hier wird aber erneut deutlich, dass es sich bei dem verwendeten simulierten Abgasgemisch um ein äußerst korrosives Gemisch handelt.

Da dieser Zustand nicht vernachlässigt werden konnte, wurden die Reaktoren mittels 85%-er Phosphorsäure passiviert. Hierdurch konnten die Umsätze ohne Katalysator der Reaktoren wieder fast auf Null gesenkt werden (siehe Abbildung 5-33, Reaktoren 2 und 4).

Die Passivierung erfolgte durch das Einfüllen der Phosphorsäure in die Reaktoren und das Aufheizen derselben auf 120 °C. Dieser Vorgang wurde fünf Mal wiederholt und die Reaktoren abschließend gründlich mit Wasser gespült.

Während der gesamten Arbeiten wurden die Reaktoren regelmäßig bezüglich ihres Umsatzes ohne Katalysator überprüft und gegebenenfalls die Passivierung wiederholt.

(b) Druckverlust

Während der ersten Messungen fiel ein Druckverlust von bis zu 300 mbar über die Katalysatorschüttung auf. Das Sieben der Katalysatoren zum Selektieren einer bestimmten Kornfraktion schied aus, da das Material möglichst so verwendet werden sollte, wie es für die Präparation eines Washcoats/Monolithenüblich ist.

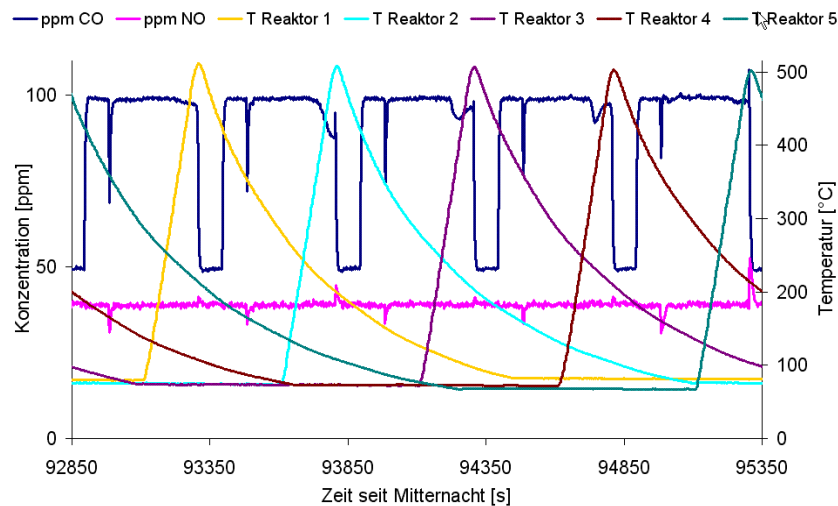


Abbildung 5-35 Blindmessung mit SiC als Intermaterial in den Reaktoren 2 und 5.

Auf der Suche nach einem besser geeigneten Inertmaterial erschien Siliziumcarbid (SiC) als geeignet. SiC wird auch als Material für Monolithe verwendet und besitzt darüber hinaus in dem vorherrschenden Temperaturbereich eine deutlich bessere thermische Leitfähigkeit als Stahl (Wärmeleitfähigkeit V2A-Stahl: 15 W/(m·K); SiC 140 W/(m·K), jeweils bei 20 °C [16]). Dies sorgte auch für eine verbesserte Wärmeverteilung im Katalysatorbett selbst.

Wie die Blindmessungen mit SiC (Abbildung 5-35) zeigten eignete sich SiC als Intermaterial. SiC wurde in den Reaktoren 2 und 5 getestet.

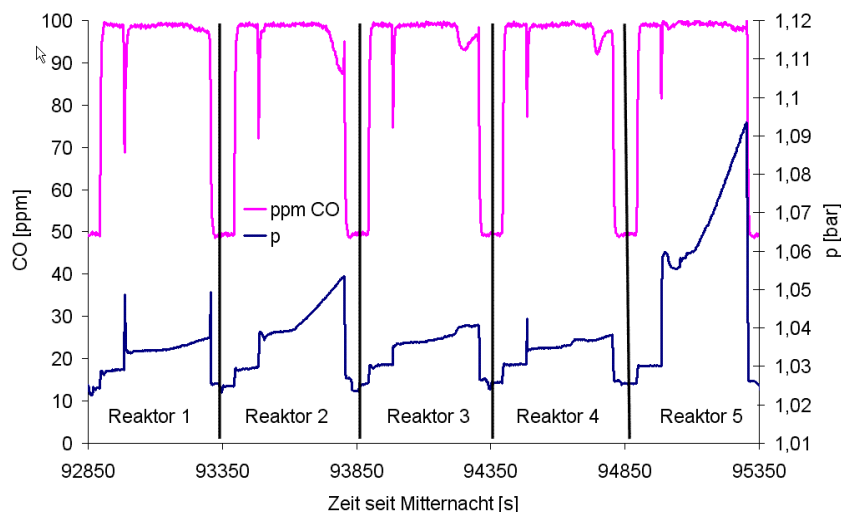


Abbildung 5-36 Druck- und Konzentrationsverlauf, Blindmessung mit SiC als Intermaterial in den Reaktoren 2 und 5.

Die Blindumsätze bewegen sich in den Bereichen, die auch mit leeren Reaktoren erreicht werden.

5.1.8 Evaluierung des FT-IR-Messgerätes

In Kapitel 5.1.4 (ab Seite 86) konnte gezeigt werden, dass sich beim Verwenden einer kleinen Messzelle und der Verdünnungseinrichtung keinerlei Verzögerung zwischen dem Geschehen im Inneren des Reaktors und dem Detektorsignal feststellen lässt.

Dieser Beweis musste für das Antaris IGS ebenfalls erbracht werden. Die Messzelle des Antaris hat ein Volumen von ungefähr 200 mL. Mit einem Gasstrom wie dem Standardreaktionsfeed von 212 mL/min dauert es rund eine Minute bis 90 % des Gasvolumens in der Zelle einmal ausgetauscht wurden.

Dies ist für die direkte Bestimmung von Light-Off-Kurven nicht vertretbar. Durch das Verdünnen des Produktstroms auf 2,12 L/min sollte die Zeit, die zum Austausch des Gasvolumens nötig ist, um ein Vielfaches reduziert werden. Zur Bestimmung des Zeitversatzes zwischen Reaktion und Detektion wurden in einen Reaktor ~300 mg eines Al_2O_3 -geträgerten Pt-Katalysators (mit 2,5 Gew.-% Pt) gefüllt. Bezüglich der Präparation und Nachbehandlung wird auf Kapitel 4.1 (ab Seite 60) verwiesen.

Der Reaktor wurde unter 167 mL/min Stickstoff auf 300 °C erwärmt, um durch das später mit 47 mL/min für ein paar Sekunden dazugegebende Testgas 1 (Zusammensetzung siehe Kapitel 5.1.1) eine Reaktion und somit eine Wärmetönung auszulösen.

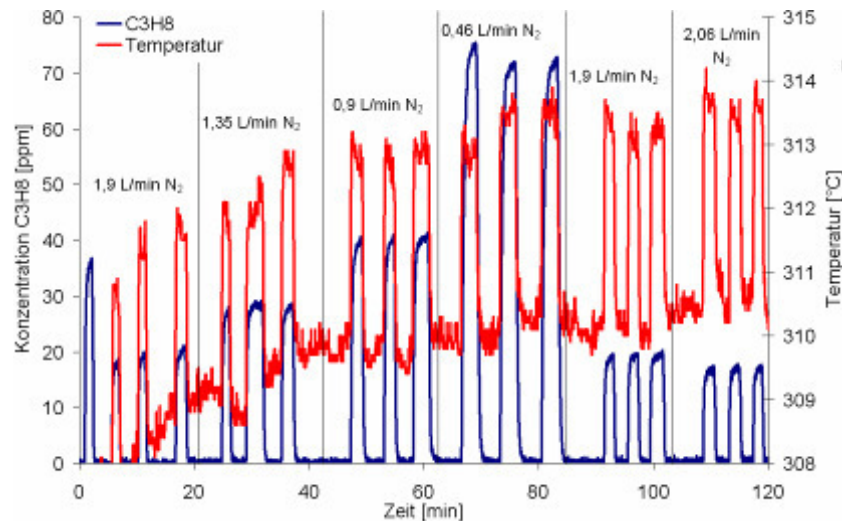


Abbildung 5-37 Detektorverzögerung mit verschiedenen Volumenströmen an Verdünnungsgas.

Der Reaktor und somit auch die Katalysatorschüttung sollten aber auch nicht so heiß sein, dass der gesamte Anteil an Propan im Reaktionsgasfeed zu CO_2 und Wasser umgesetzt wird.

Durch einen Vergleich des Temperaturanstiegs mit dem Anstieg des Detektorsignals auf einen konstanten Wert kann die Zeitdifferenz zwischen Reaktion und Detektion abgeschätzt werden. Der Reaktionsgasfeed von 209 mL/min wurde in der Verdünnungseinrichtung schließlich mit unterschiedlichen Volumenströmen an N_2 verdünnt.

In Abbildung 5-37 wird der Verlauf der Messungen deutlich. Es wurde mit 0,46, 0,9, 1,35, 1,9 und 2,06 L/min Stickstoff verdünnt.

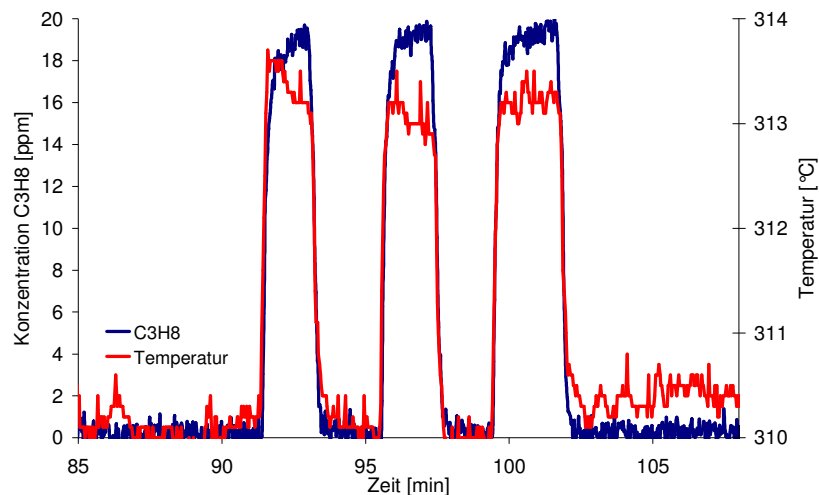


Abbildung 5-38 Zeitgleiches Ansteigen von Detektorsignal und Reaktionstemperatur, 1,9 L/min.

Das beste Verhalten bezüglich des Verhältnisses von Reaktion zu Detektion zeigten die Messungen mit Volumenströmen des Verdünnungsgases $\geq 1,9$ L/min (**Abbildung 5-38**). Bei allen Messungen steigt mit der Temperatur zwar auch das Detektorsignal spontan an, jedoch dauert es bei den Messungen mit Verdünnungsgasströmen $< 1,9$ L/min zu lange, bis sich ein konstanter Wert für Propan einstellt.

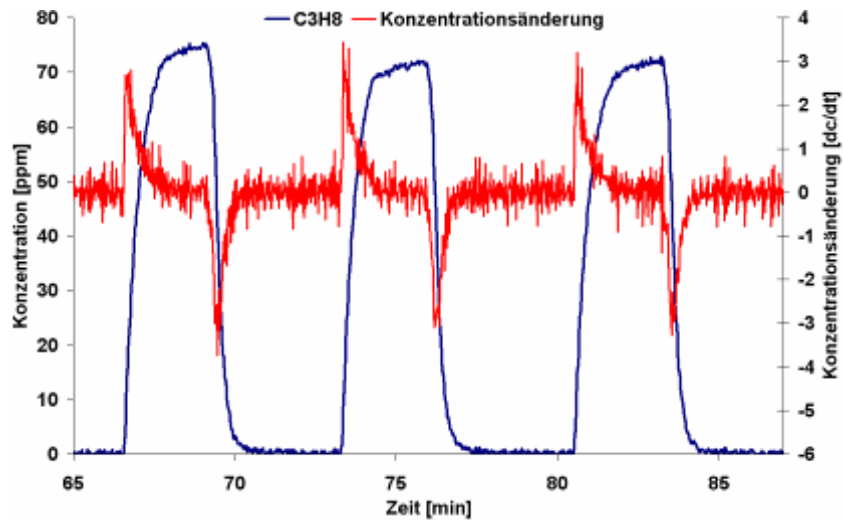


Abbildung 5-39 Konzentrationsänderung bei 0,46 L/min Verdünnungsgas.

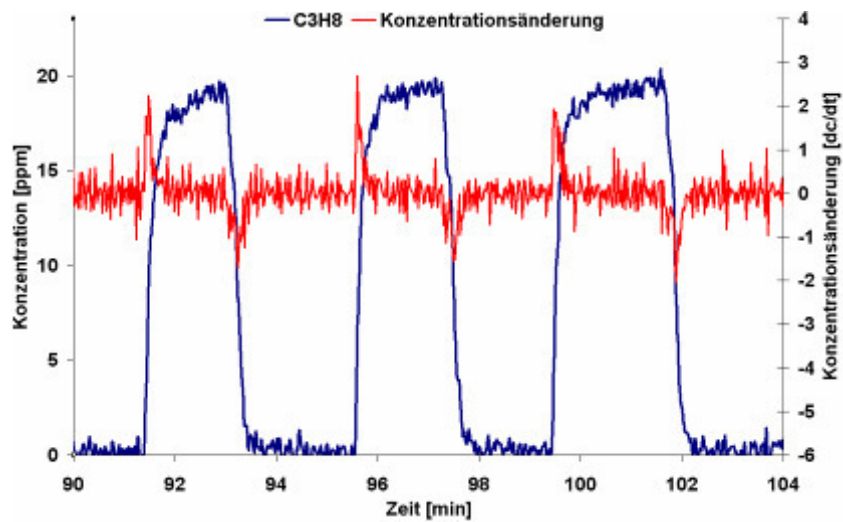


Abbildung 5-40 Konzentrationsänderung bei 1,9 L/min Verdünnungsgas.

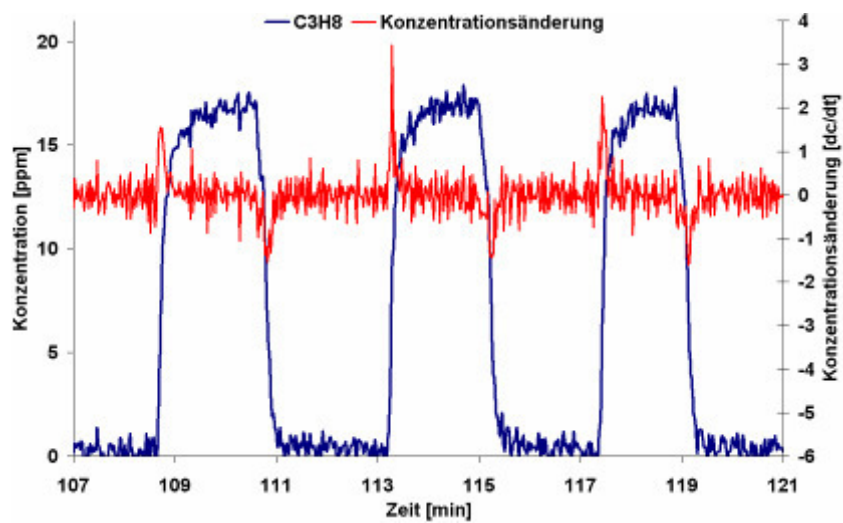


Abbildung 5-41 Konzentrationsänderung bei 2,06 L/min Verdünnungsgas.

Der Einfluss des Verdünnungsgases wird bei einer Ableitung dc/dt für das Propan-Detektorsignal stärker hervorgehoben (Abbildung 5-39 bis Abbildung 5-41). Bei Volumenströmen des Verdünnungsgases $\geq 1,9$ L/min sind die Konzentrationsänderungen über die Zeit sehr viel geringer und benötigen auch weniger Zeit, um sich auf einen konstanten Wert zu stabilisieren; der Aufbau aus Antaris IGS und Verdünnungseinrichtung erwies sich also als brauchbar.

5.1.9 Versuchsparmeter

Der folgende Abschnitt gibt Auskunft über die Standardparameter während der Durchführung der Versuche. Sollte von dem hier genannten Schema abgewichen werden, wird dies bei dem entsprechenden Versuch vermerkt.

Für jeden Versuch wurden 70 mg Katalysator und ~ 250 mg SiC als Verdünnungsmaterial verwendet (siehe Kapitel 5.1.7, ab Seite 100). Zur Überprüfung der Passivierung und Reproduzierbarkeit wurde immer in mindestens einem Reaktor ein industrieller Referenzkatalysator mitgetestet. Die Zusammensetzung des Modellabgasgemisches nach den Vorgaben der Versuchsbedingungen zeigt Tabelle 5-10.

Tabelle 5-10 Zusammensetzung des verwendeten Modell-Abgasgemisches.

	Komponente	Konzentration	Volumenstrom
Testgas 1	Kohlenmonoxid	1000 ppm	variabel, Standard ~ 42 mL/min
	Propan	500 ppm	
	Sauerstoff	4 Vol.%	
	Kohlendioxid	2 Vol.%	
Testgas 2	Stickstoffmonoxid	400 ppm	variabel, Standard $\sim 2,2$ mL/min
	Schwefeldioxid	30 ppm	
Rest	Stickstoff		variabel, ~ 146 mL/min
	Wasser	10 %	variabel, Standard $\sim 21,2$ mL/min, also 1 g/h

Der Gesamtfluss an Reaktionsgas war durch die Reaktionsbedingungen vorgegeben (vgl. Kapitel 5.1.1), nämlich 212 mL/min aufgrund der zu erreichenden Raumgeschwindigkeit von 150.000 VVh⁻¹. Die Volumenströme des Testgases 2 (2,2 mL/min), des Wassers (1 g/h) und des Verdünnungsstickstoffs (146 mL/min) waren in der Regel bei jeder Messung gleich.

Der Volumenstrom des Testgases 1 wurde zuerst wie in Tabelle 5-10 vorgegeben eingestellt und dann so verändert, dass die CO-Konzentration im FTIR-Gerät aufgrund der 10-fachen Verdünnung 100 ppm beträgt. Aufgrund dieser eventuellen Änderung ist es auch notwendig, den Volumenstrom des Verdünnungsstickstoffs für den Reaktionsfeed so anzupassen, dass wieder ein Gesamtreaktionsgasstrom von 212 mL/min vorliegt.

Im Bypass (vgl. Kapitel 5.1.6.3, S. 98) wurde für die Hälfte der im entsprechenden Fenster eingetragenen Zeit der in der obigen Tabelle eingetragene Standardreaktionsfeed durch die Bypassschlaufen geführt. In der anderen Hälfte der Zeit wurde der Volumenstrom des Testgasgemisches 1 um die Hälfte reduziert (von 42 mL/min auf 21 mL/min) und der

Volumenstrom des Stickstoffs um den entsprechenden Wert erhöht (von 146 mL/min auf 167 mL/min) um wieder den benötigten Gesamtvolumenstrom (212 mL/min) zu erhalten. Die Standardwerte für die Dauer von Bypass-, Warte- und Aufheizzeit sind in Tabelle 5-11 aufgeführt.

Tabelle 5-11 Übersicht über die in den Versuchen verwendeten Ventilzeiten.

Ventilsteuerung	Versuche zur Reproduzierbarkeit	Optimierte Wartezeiten
Bypass	180 s	90 s
Wartezeit	120 s	60 s
Reaktor- bzw. Aufheizzeit	200 s	200 s

Die ersten Messungen wurden mit längeren Zeiten für den Bypass und die Wartezeit durchgeführt. Während eines Testzyklus über Nacht wurden mindestens 30 Zyklen durchgeführt, das heißt jeder Reaktor wurde mindestens 30 Mal auf 500 °C erhitzt und wieder abgekühlt.

Die Zahl der Zyklen gestaltete sich unterschiedlich. Zu Beginn der Versuche wurde mit längeren Ventilzeiten für Bypass- und Wartezeit gearbeitet, so dass in der gleichen Zeit weniger Zyklen durchgeführt wurden. In späteren Versuchen wurden die Bypass- und Wartezeiten verkürzt, dies hatte auf die Light-Off-Temperaturen jedoch keinen Einfluss. Daher ist die Zyklenzahl in diesen Versuchen mindestens 30. Die Zahl der durchgeführten Zyklen ist bei den entsprechenden Zusammenfassungen der Versuche mit angegeben. Eine bebilderte „Schritt-für-Schritt“-Anleitung befindet sich im Anhang.

5.1.10 Auswertung

Wie oben schon erwähnt wurde ist es möglich, mit der Steuerungssoftware alle 1,5 bis 1,7 Sekunden die Temperaturdaten und mit dem Antaris IGS alle 1,5 Sekunden ein Spektrum aufzuzeichnen. Diese hohe Messrate war nötig, um die gewünschten Light-Off-Kurven **direkt** aufzeichnen zu können.

Bei dieser Art der Datenaufzeichnung fielen aber sehr große Datenmengen an. Die entstandenen Dateien hatten bis zu 60.000 Zeilen und bis zu 17 Spalten; die Daten die zusammengefügt werden mussten, standen in 3 Dateien (Temperaturdaten, Zeit der Schaltpunkte von Warten, Bypass und Reaktorzeit; Konzentrationsdaten des FT-IR-Messgeräts).

Schnell wurde klar, dass eine manuelle Auswertung wie unten beschrieben nicht auf Dauer anwendbar war. Da alle erhaltenen Dateien in Excel einlesbar waren lag die Verwendung von Visual Basic for Applications (VBA) nahe. Durch die Umsetzung des manuellen Verfahrens in ein automatisiertes konnte der Arbeitsaufwand der Auswertung von fast einem Tag pro Messung auf 10 Minuten reduziert und die Auswertung auf unterschiedliche Light-Off-Temperaturen und den qualitativen NO-Verlauf erweitert werden.

(a) Manuelle Auswertung

Für eine manuelle Auswertung war es zuerst notwendig, die Daten aus 3 Dateien zu einem Datensatz zusammenzufassen.

Aus diesen Daten konnten Temperatur-Zeit- und Konzentrations-Zeit-Diagramme für jeden Reaktor und jeden Zyklus erstellt und graphisch (Abbildung 5-42) ausgewertet werden. Dieses Verfahren war allerdings zu ungenau.

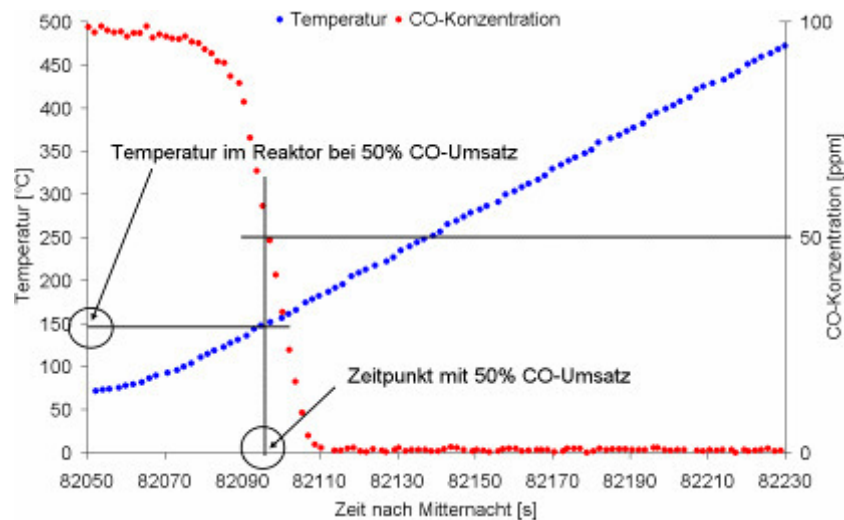


Abbildung 5-42 Graphische Auswertung zur Bestimmung der $T_{50\text{-CO-Light-Off-Temperatur}}$.

Genauer ist eine Ermittlung der LOTs durch lineare Regression (Abbildung 5-43). Hierzu wurde über 3-4 Messpunkte bei ~50 % CO-Umsatz eine lineare Regression durchgeführt. Mit dieser Geradengleichung lies sich der Zeitpunkt bestimmen, bei dem 50 % CO-Umsatz vorlagen.

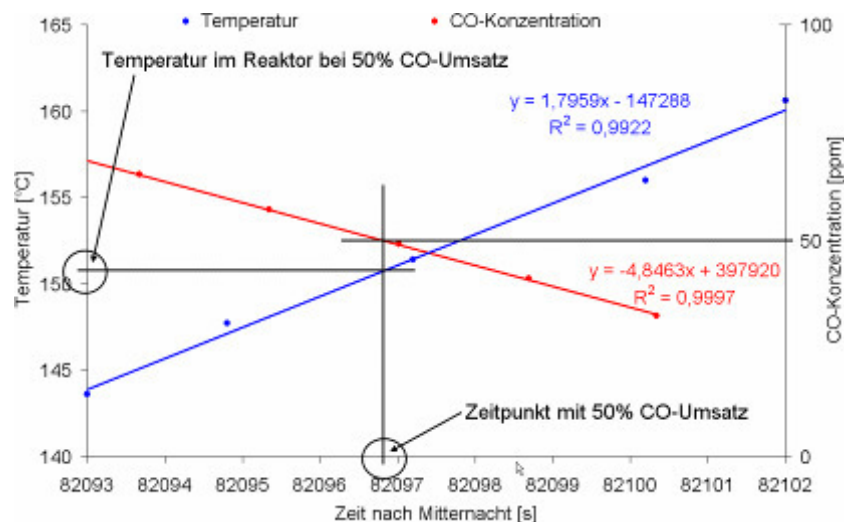


Abbildung 5-43 Bestimmung der $T_{50\text{-CO-Light-Off-Temperatur}}$ mittels linearer Regression.

Wenn in den Temperaturdaten zu dem eben ermittelten Zeitpunkt kein Temperatur-Zeit-Datenpaar vorhanden war, wurde wiederum über 3-4 Messpunkte eine weitere lineare Regression durchgeführt und die Temperatur aus der ermittelten Geradengleichung und dem oben

bestimmten Zeitpunkt berechnet. Diese Methode war zwar genauer als die graphische Auswertung, für die Menge an vorliegenden Daten war sie aber nicht praktikabel.

(b) Automatisierte Auswertung

Ausgehend von der oben erwähnten Auswertungsmethode über lineare Regression wurde die Auswertung mittels VBA realisiert. Eine ausführliche Schritt-für-Schritt Anleitung befindet sich im Anhang.

Zuerst fragte das Skript nach den Namen für die in der Anlage gemessenen Katalysatoren. Anschließend öffnete das Skript alle für die Auswertung benötigten Dateien, fügte sie als Tabellenblätter in die Excel-Datei ein und versah sie mit einer einheitlichen Zeitbasis, der „Zeit nach Mitternacht in Sekunden“.

Im nächsten Schritt suchte die Datei nach den Start- und Endzeitpunkten der Heizrampen für jeden Reaktor und jeden Zyklus in der importierten TIM-Datei und übertrug sie in das Tabellenblatt „Makroronie“.

Ausgehend von diesen Werten suchte das Skript in den FT-IR-Daten im entsprechenden Zeitfenster nach CO- und Propan-Konzentrationen und den Zeiten, zu denen sie gemessen wurden, in einem vorgegebenen Bereich für 10, 50 und 90 % Prozent Umsatz. Mit den so ermittelten Daten wurden entsprechende Regressionsgeraden berechnet. Mit diesen Regressionsgeraden wurden dann die Zeitpunkte von 10, 50, und 90 % Umsatz an CO und Propan ermittelt. Mit diesen ermittelten Zeiten wiederum wurden die entsprechenden Light-Off-Temperaturen bestimmt. Die entsprechenden Temperaturen bei 10, 50 und 90 % Umsatz werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit als T_{10} , T_{50} und T_{90} bezeichnet.

Das Skript suchte nun in den entsprechenden Zeitfenstern der Daten der Steuerungssoftware, ob es genau einen passenden Zeitpunkt gab. War dies nicht der Fall wurde durch einen Bereich ± 3 Werte um den Light-Off-Zeitpunkt eine Regressionsgerade berechnet und aus dieser letztendlich die Light-Off-Temperatur bestimmt bzw. wenn es genau einen Punkt gab, einfach ausgelesen. Die 10 letzten so ermittelten Light-Off-Temperaturen jeder Messung wurden in einer Tabelle zusammengefasst und Mittelwert und Standardabweichung bestimmt.

Es war also möglich, nicht nur T_{50} -CO-Light-Off-Temperaturen zu ermitteln, sondern auch die T_{10} - und T_{90} -Light-Off-Temperaturen von Propan in einem Durchgang zu bestimmen.

Um Fehler bei der Erstellung der Regressionsgeraden zu vermeiden wurden die Bestimmtheitsmaße der Geraden aus der Light-Off-Zeitpunktsbestimmung herangezogen. Liegt das Bestimmtheitsmaß $< 0,95$ gab das Skript einen entsprechenden Hinweis aus, und sämtliche ermittelten Light-Off-Temperaturen wurden in entsprechende Diagramme eingetragen, um eine Aussage über ein eventuell vorhandenes *Desaktivierungsverhalten* treffen zu können.

Zusätzlich konnten noch die qualitativen Konzentrationsverläufe der letzten 5 Zyklen für CO, Propan und NO erstellt werden. Für NO erfolgte außerdem noch eine Auswertung des Gesamtumsatzes über die Dauer der gesamten Heizrampe

5.1.11 Reproduzierbarkeit

Nach der in Kapitel 5.1.3 (Seite 82) vorgestellten Machbarkeitsstudie stand nun der Beweis an, dass das Reaktorsystem, die entwickelte Methode und die Erweiterung des gesamten Konzepts auf 5 Reaktoren reproduzierbare Ergebnisse liefern konnten. Für die ersten Reproduzierbarkeitsmessungen wurden die oben schon erwähnten industriellen Referenzkatalysatoren verwendet. Die ersten Messungen dienten auch der Auswahl eines repräsentativen Katalysators zur Kontrolle der Messungen und der Wirksamkeit der Passivierung der Reaktoren.

Dem folgte eine Überprüfung, ob die Nachbehandlung der präparierten Katalysatoren in den entsprechenden Einrichtungen reproduzierbar möglich ist und ob die Herstellungsmethode von Katalysatoren nach „Incipient Wetness“ ebenfalls reproduzierbare Ergebnisse liefert. Zur Validierung der Reproduzierbarkeit werden die oben erwähnten Light-Off-Temperaturen von CO und Propan und die Verläufe der NO-Konzentrationen herangezogen; die Versuchsbedingungen entsprechen, soweit nicht anders vermerkt, denjenigen, die in Kapitel 5.1.1 festgelegt wurden. Die Auswertung erfolgte mit dem in Kapitel 5.1.10 vorgestellten Skript.

5.1.11.1 Reproduzierbarkeit des gesamten Aufbaus

In diesem Abschnitt werden die zur Verifizierung der Reproduzierbarkeit des Reaktorsystems durchgeführten Messungen beschrieben und die entsprechenden Ergebnisse dargestellt. Zur ersten Verifizierung der Reproduzierbarkeit wurden Messungen mit zwei unterschiedlichen industriellen Referenzkatalysatoren durchgeführt. Einer der beiden Katalysatoren erwies sich im Laufe der Messungen nicht als Referenz geeignet.

(a) Referenzkatalysatoren

Abbildung 5-44 und Abbildung 5-45 zeigen beispielhaft die T_{50} -Light-Offs über den gesamten Lauf mit 23 Zyklen von CO und Propan für den Referenzkatalysator 2. Bei diesem Katalysator handelte es sich um ein Material mit einer bimodalen Korngrößenverteilung. Durch die geringe Probenmenge (70 mg) an Katalysator konnte es allerdings vorkommen, dass beim Abfüllen des Pulvers keine homogene Mischung erreicht wurde und sich die Zusammensetzung der einzelnen Proben deutlich voneinander unterschieden. Dies wird am Verlauf des Druckverlustes durch den Reaktor 5 deutlich (siehe Abbildung 5-44). Durch eine uneinheitliche Katalysatorschüttung

ergaben sich stark unterschiedliche Druckverluste, die auch einen deutlichen Einfluss auf die Light-Off-Temperaturen des Propan ausübten (siehe Abbildung 5-45).

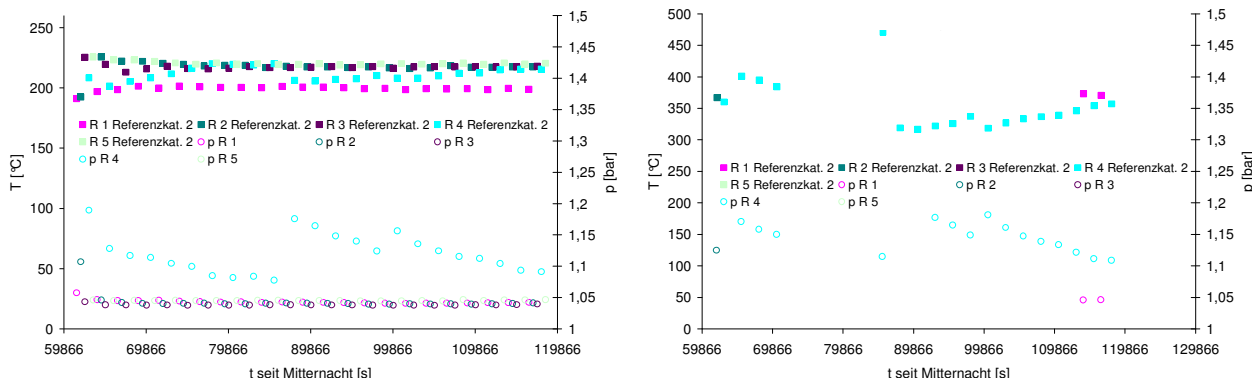


Abbildung 5-44 T_{50} -CO-LOTs Referenzkatalysator 2; Abbildung 5-45 T_{50} -Propan-LOTs Referenz-katalysator 2; Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1.

Dieser Katalysator erzeugte bei Propan bis 500 °C nur geringen Umsatz (zwischen 10 und 50 %, siehe Tabelle 5-12, Seite 111). Als Referenzkatalysator wäre ein Umsatz $\geq 90\%$ bei Temperaturen von 500 °C wünschenswert.

Tabelle 5-12 Reproduzierbarkeitsmessungen der CO- und Propan-LOTs für Referenzkatalysator 2.

Katalysator		Referenzkat. 2 in Reaktor 1			Referenzkat. 2 in Reaktor 2			Referenzkat. 2 in Reaktor 3			Referenzkat. 2 in Reaktor 4			Referenzkat. 2 in Reaktor 5		
		Light-Off-Temperaturen für 10, 50 und 90% Umsatz in °C														
		T 10	T 50	T 90	T 10	T 50	T 90	T 10	T 50	T 90	T 10	T 50	T 90	T 10	T 50	T 90
CO	MW	130	199	254	129	217	259	130	217	312	150	211	250	129	220	-
	δ	2	1	3	2	1	4	3	0	5	3	3	6	2	0	-
Propan	MW	257	372	-	266	-	-	267	-	-	262	337	-	269	-	-
	δ	6	2	-	4	-	-	4	-	-	5	12	-	3	-	-

Die Ergebnisse für die Light-Off-Temperaturen von CO zeigen jedoch schon eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Messungen untereinander; dies wird insbesondere an den geringen Standardabweichungen von max. 6 °C deutlich (siehe Tabelle 5-12). Größere Abweichungen lassen sich nur in den Propan-Light-Offs feststellen.

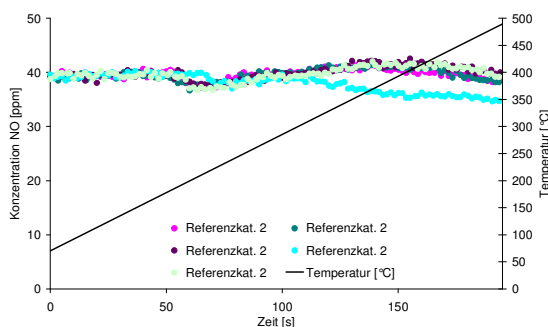


Abbildung 5-46 NO-Verlauf letzter Zyklus Referenzkatalysator 2 in jedem Reaktor; Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1.

Eine weitere unerwünschte Eigenschaft des Referenzkatalysators 2 zeigte sich bei den Umsätzen an NO (siehe Tabelle 5-13). Für NO konnte bei Verwendung dieses Katalysators maximal 10% NO-Umsatz über eine komplette Heizrampe detektiert werden (siehe Abbildung 5-46 und Tabelle 5-13). Als Referenzkatalysator schied dieser Katalysator somit frühzeitig aus.

Tabelle 5-13 NO-Umsätze des Referenzkatalysators 2.

Katalysator	Referenzkat. 2 in Reaktor 1	Referenzkat. 2 in Reaktor 2	Referenzkat. 2 in Reaktor 3	Referenzkat. 2 in Reaktor 4	Referenzkat. 2 in Reaktor 5
NO-Umsatz [%]	3,35	3,57	2,83	10,51	3,03
δ	0,56	0,51	0,67	2,75	0,50

Für weitere Messungen wurde aus den oben genannten Gründen der industrielle Referenzkatalysator 1, im weiteren Verlauf der Arbeit Referenzkatalysator genannt, verwendet. Beide Katalysatoren wiesen den gleichen Edelmetallgehalt von 40 g/ft³ Pt (= 1,41 Gew.-% Pt) auf, unterschieden sich jedoch in der Präparation und der verwendeten Trägeroxide.

Die folgenden Ergebnisse zeigen beispielhaft die mit diesem Katalysator erreichbare katalytische Aktivität. Der Referenzkatalysator zeigt in dem zu beobachtenden Temperaturfenster von 70 bis 500 °C Light-Off-Temperaturen für T₁₀ (CO: 114 °C, Propan: 230 °C), T₅₀ (CO: 162 °C, Propan: 312 °C) (siehe Abbildung 5-47 und Abbildung 5-48) und T₉₀ (CO: 180 °C, Propan: 378 °C), siehe Abbildung 5-49 und Abbildung 5-50 für CO und Propan (siehe Übersicht in Tabelle 5-14).

Tabelle 5-14 CO- und Propan-Light-Offs für Referenzkatalysator

Katalysator		Referenzkat. in Reaktor 1			Referenzkat. in Reaktor 2			Referenzkat. in Reaktor 3			Referenzkat. in Reaktor 4			Referenzkat. in Reaktor 5		
		Light-Off-Temperaturen für 10, 50 und 90% Umsatz in °C														
		T 10	T 50	T 90	T 10	T 50	T 90	T 10	T 50	T 90	T 10	T 50	T 90	T 10	T 50	T 90
CO	MW	124	165	181	105	164	193	118	166	181	115	163	178	107	152	169
	δ	4	1	1	1	2	3	3	1	1	1	1	1	3	1	1
Propan	MW	231	314	388	243	329	405	232	312	370	230	308	365	218	300	362
	δ	4	3	7	6	5	12	4	3	3	5	4	7	3	3	6

Beim Erreichen der Endtemperatur der Heizrampe eines Zyklus setzte der Referenzkatalysator bei 500 °C im Reaktor 100 % des CO und Propan im Abgasstrom um.

Tabelle 5-15 Mittelwerte und Standardabweichungen der LOTs des Referenzkatalysators in den einzelnen Reaktoren

Reaktor Nr.	LOT CO [°C]			LOT Propan [°C]		
	T 10	T 50	T 90	T 10	T 50	T 90
1	124	165	181	231	314	388
2	105	164	193	243	329	405
3	118	166	181	232	312	370
4	115	163	178	230	308	365
5	107	152	169	218	300	362
MW	114 (116)	162 (165)	180 (183)	231 (234)	313 (316)	378 (382)
δ	7 (7)	5 (1)	8 (6)	8 (5)	9 (8)	16 (16)

Auffällig an den in Tabelle 5-14 vorgestellten Ergebnissen sind die zunächst groß erscheinenden Unterschiede in den T₁₀-LOTs für CO (105 – 124 °C) und den T₉₀-LOTs für Propan (362 –

405 °C) aller Reaktoren und die insgesamt niedrigeren LOTs des Reaktors 5 im Vergleich mit den anderen Reaktoren. Ein Vergleich der Mittelwerte und Standardabweichungen der LOTs der einzelnen Reaktoren in Tabelle 5-15 mit (grün) und ohne (rot) Reaktor 5 zeigte jedoch, dass sich trotz der zunächst auffälligen Unterschiede am Gesamtbild der Umsätze nichts ändert.

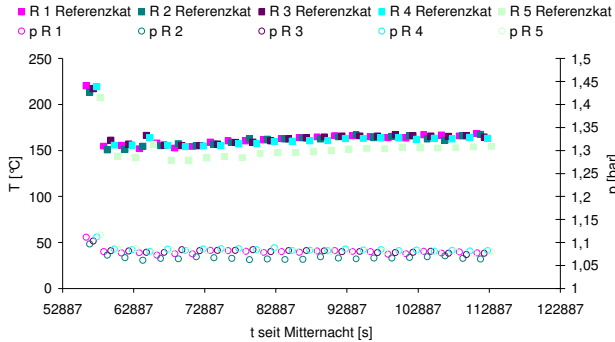


Abbildung 5-47 T_{50} -CO-Light-Offs Referenzkatalysator; Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1.

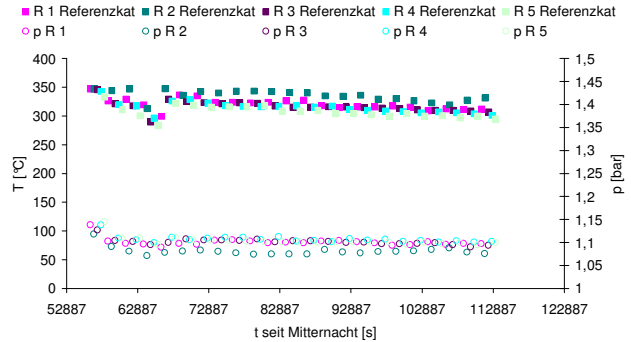


Abbildung 5-48 T_{50} -Propan-Light-Offs Referenzkatalysator; Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1.

Die hier vorgestellten Ergebnisse können für alle folgenden Messungen mit diesem Katalysator als repräsentativ angesehen werden. Dieser Katalysator wurde auch in den folgenden Messungen *sets* zur Kontrolle der Messungen in jeweils einem der Reaktoren mitgemessen. Auch die in Abbildung 5-47 bis Abbildung 5-50 zu sehenden Druckverluste durch die Katalysatorschüttung sind über eine Messung als konstant anzusehen.

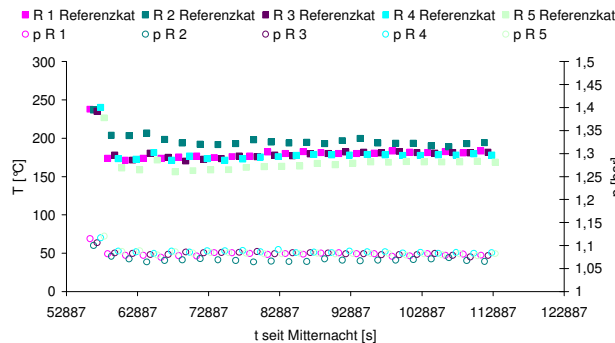


Abbildung 5-49 T_{90} -CO-Light-Offs Referenzkatalysator; Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1.

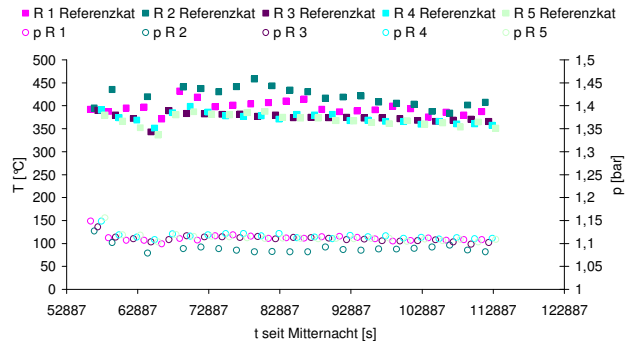


Abbildung 5-50 T_{90} -Propan-Light-Offs Referenzkatalysator; Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1.

Abbildung 5-51 und Tabelle 5-16 zeigen den NO-Verlauf während des letzten Zyklus und den Gesamtumsatz an NO über die letzten 10 Zyklen. Die hier erhaltenen Ergebnisse sind im Rahmen der Messgenauigkeit ebenfalls konstant, die in Kapitel 2.5 (Seite 33) erwähnten Vulkan-Kurven sind in Abbildung 5-51 deutlich zu sehen.

Ergebnisse und Diskussion

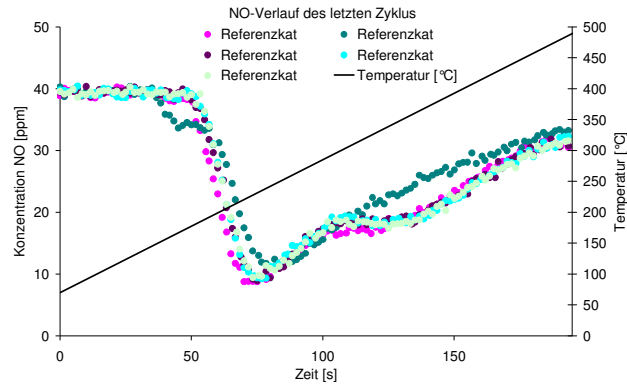


Abbildung 5-51 NO-Verlauf letzter Zyklus, Referenzkatalysator in jeden Reaktor eingefüllt.

Zur Bestätigung der oben erhaltenen Ergebnisse war es notwendig, die Versuche unter gleichen Bedingungen zu wiederholen und miteinander zu vergleichen. Um die Reproduzierbarkeit zu verifizieren, wurde in jeden Reaktor frischer Referenzkatalysator eingefüllt und die Messung erneut über Nacht durchgeführt (V-166).

Tabelle 5-16 NO-Umsätze des Referenzkatalysators.

Katalysator	Referenzkat. in Reaktor 1	Referenzkat. in Reaktor 2	Referenzkat. in Reaktor 3	Referenzkat. in Reaktor 4	Referenzkat. in Reaktor 5
NO-Umsatz [%]	35	32	34	34	34
δ	1	1,3	1,2	1,17	1

Ein Vergleich der Messungen miteinander brachte eine sehr gute Übereinstimmung zu Tage. Auch der Neustart einer Messung nach dem Herunterfahren der Anlage und einer erneuten Kalibrierung des FT-IR-Gerätes erbrachte die gleichen Ergebnisse (V-167).

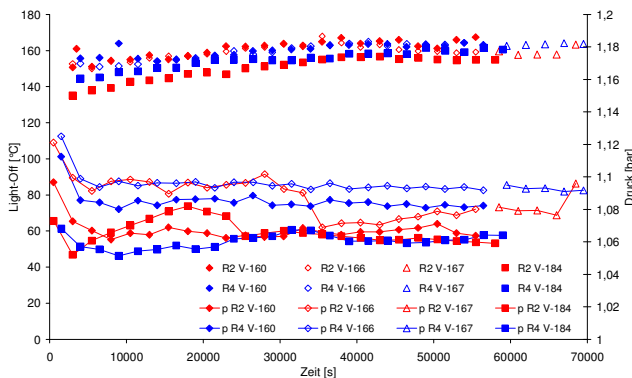


Abbildung 5-52 Referenzkatalysator: T_{50} -CO-Light-Offs und korrespondierende Drücke (V-160, 166, 167, 184); Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1.

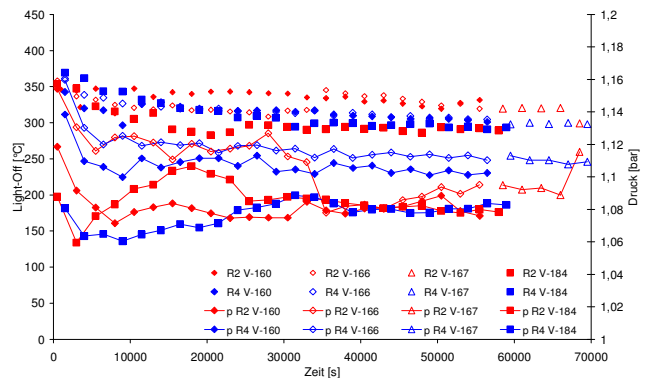


Abbildung 5-53 Referenzkatalysator: T_{50} -Propan-Light-Offs und korrespondierende Drücke (V-160, 166, 167, 184); Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1.

Ebenfalls in die folgenden Abbildungen hinzugefügt wurden die Ergebnisse des Referenzkatalysators eines späteren Messlaufs (V-184), um die Passivierung, Reinigung und Reproduzierbarkeit der Reaktoren zu überprüfen. Auch hier werden die gleichen Ergebnisse erreicht.

Die Ergebnisse der CO- und Propan-Light-Off-Temperaturen sind in Abbildung 5-52 beziehungsweise Abbildung 5-53 und der NO-Verlauf in Abbildung 5-54 (alles ab Seite 114) dargestellt.

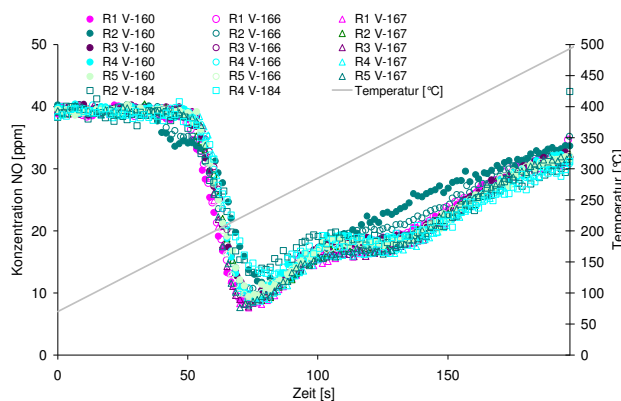


Abbildung 5-54 Referenzkatalysator: NO-Verläufe der Versuche V-160, 166, 167, 184; Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1.

Nach den Messungen zur Reproduzierbarkeit mit dem Referenzkatalysator konnte folgendes festgestellt werden:

- Die Reproduzierbarkeit der Messungen ist gewährleistet. Auch bei Versuchen über Nacht mit über 30 Zyklen wurden für die letzten 10 Zyklen konstante Light-Off-Temperaturen für CO und Propan ermittelt.
- Ein erneutes Anfahren eines Versuchs nach dem Stillstand der gesamten Anlage führt zu den gleichen Ergebnissen wie auch der Vergleich der Aktivitäten des Referenzkatalysators einer später durchgeführten Messung.
- Für den Verlauf der NO-Konzentration ergab sich für die letzten 10 Zyklen ebenfalls ein einheitliches Bild. Abweichungen in den Verläufen waren kaum festzustellen.

Die in Kapitel 3 (Seite 59) geforderte direkte, reproduzierbare Bestimmung von LOKs und somit den LOTs ist mit dem entwickelten System ohne Probleme möglich.

(b) Präparation

Das entwickelte System dient der Testung von selbst im Labormaßstab präparierten Katalysatoren. Der obigen Verifizierung der Anlage mit industriellen Katalysatoren folgte nun eine Verifizierung der standardmäßig angewandten Präparationsmethode nach „Incipient Wetness“ und der Kalzinierung der präparierten Katalysatoren.

Für die folgenden Messungen wurde ein nach der in Kapitel 4.1.1 (Seite 62) vorgestellten Methode präparierter Katalysator mit 2,5 Gew.-% Platin aus der Vorläuferverbindung Pt-A auf dem Träger Al_2O_3 -1 (also 2,5Pt-A/ Al_2O_3 -1) verwendet. Dieser Katalysator wurde in unterschiedlichen Positionen der in Kapitel 4.1.3 (Seite 67) vorgestellten Kalzinierungseinrichtung

mit dem erwähnten Standardprogramm nachbehandelt; dies ergab zwei Katalysatoren aus der selben Präparationscharge (K008) die gleichzeitig in unterschiedlichen Positionen der Kalziniereinrichtung untersucht wurden.

Zur Durchführung der Messungen wurde wie bei den Versuchen mit dem Referenzkatalysator in jeden Reaktor je 70 mg des entsprechenden Katalysators eingewogen und über Nacht dem Versuchsprogramm unterworfen. Zur Bestätigung und Verifizierung der dort erhaltenen Ergebnisse wurden am nächsten Tag mindestens 5 Zusatzzyklen nach einem erneuten Anfahren der Anlage durchgeführt.

2,5Pt-A/Al₂O₃-1/Pos. 2 (K008b)

Die letzten 5 T₅₀-CO- und Propan-LOTs von Messungen an zwei aufeinanderfolgenden Tagen sind in Tabelle 5-17 aufgeführt. Wie bereits beim Referenzkatalysator zu beobachten, lassen sich die T₅₀-CO- und Propan-LOTs in den Zusatzzyklen auch nach dem erneuten Anfahren der Anlage fortführen, die Mittelwerte (Mittelwerte der letzten 5 Messungen für alle Reaktoren, in den Tabellen abgekürzt mit „MW“) für die LOTs von CO und Propan über alle in Tabelle 5-17 dargestellten Werte betragen 154 °C und 279 °C (bei Standardabweichungen von 3,7 °C und 13,6 °C). Die Reproduzierbarkeit der ermittelten LOTs ist somit gegeben.

Tabelle 5-17 T₅₀-CO- und T₅₀-Propan-LOTs von 2,5Pt-A/Al₂O₃-1/Pos. 2 (K008b) an 2 aufeinanderfolgenden Tagen.

Reaktor Nr.	1		2		3		4		5	
	T50-CO-LOTs [°C]									
	Tag 1	Tag 2	Tag 1	Tag 2	Tag 1	Tag 2	Tag 1	Tag 2	Tag 1	Tag 2
	153	156	145	145	146	151	146	152	148	154
	153	157	144	148	147	152	147	151	149	153
	154	157	145	149	148	151	148	152	151	153
	155	158	146	150	149	153	146	152	152	153
	154	158	143	148	148	152	147	152	151	154
MW	154	157	144	148	148	152	147	152	150	153
δ	0,6	0,6	1,1	1,5	0,9	0,6	0,5	0,4	1,4	0,7
	T50-Propan-LOTs [°C]									
	272	267	309	306	269	269	274	281	275	275
	267	271	308	302	269	267	272	275	273	275
	269	269	309	296	271	267	269	267	276	276
	269	268	308	303	275	272	271	273	280	277
	272	269	308	298	266	274	271	275	279	276
MW	270	269	308	301	270	270	271	274	277	276
δ	2,1	1,5	0,7	3,6	3,1	2,7	1,8	4,3	2,3	0,7

Tabelle 5-18 NO-Umsätze von 2,5Pt-A/Al₂O₃-1/Pos. 2 (K008b) an 2 aufeinanderfolgenden Tagen.

Reaktor Nr.	1	2	3	4	5
	NO-Umsatz des jeweils letzten Zyklus [%]				
Tag 1	41	34	41	40	40
Tag 2	38	36	40	41	39

Die gleichen Aussagen treffen auch auf den NO-Umsatz zu, dies wird in Tabelle 5-18 deutlich. Die Verläufe der NO-Konzentration liegen im Rahmen der Messgenauigkeit sehr gut zusammen.

2,5Pt-A/Al₂O₃-1/Pos. 4 (K008d)

Mit dem Katalysator K008d wurden die gleichen Versuche durchgeführt wie mit dem Katalysator K008b; die gemessenen LOTs sind Tabelle 5-19 dargestellt. Für einen direkten Vergleich wurden die Werte der Messungen des 2. Tages für K008b den Ergebnissen mit K008d gegenübergestellt.

Tabelle 5-19 T₅₀-CO- und T₅₀-Propan-LOTs von 2,5Pt-A/Al₂O₃-1/Pos. 2 (K008b) und 2,5Pt-A/Al₂O₃-1/Pos. 4 (K008d).

Reaktor Nr.	1		2		3		4		5	
	T50-CO-LOTs [°C]									
	K008b	K008d	K008b	K008d	K008b	K008d	K008b	K008d	K008b	K008d
	156	156	145	150	151	153	152	149	154	147
	157	156	148	151	152	152	151	151	153	145
	157	156	149	147	151	153	152	149	153	146
	158	156	150	150	153	153	152	150	153	147
	158	156	148	149	152	153	152	151	154	147
MW	157	156	148	149	152	153	152	150	153	146
δ	0,6	0,2	1,5	1,2	0,6	0,5	0,4	0,9	0,7	0,8
	T50-Propan-LOTs [°C]									
	267	268	306	312	269	267	281	299	275	300
	271	269	302	315	267	270	275	300	275	299
	269	265	296	263	267	269	267	297	276	298
	268	268	303	263	272	270	273	298	277	297
	269	264	298	264	274	271	275	299	276	297
MW	269	267	301	283	270	269	274	299	276	298
δ	1,5	1,8	3,6	24,7	2,7	1,3	4,3	0,9	0,7	1,3

Die ermittelten LOTs für CO bewegten sich in einem sehr engen Fenster, der Mittelwert für die T₅₀-CO-LOTs aller hier vorgestellten Ergebnisse für K008b und K008d liegt bei 151 °C (bei einer Standardabweichung von 3,63 °C).

Für die T₅₀-LOT für Propan ergab sich ein Wert von 280 °C bei einer Standardabweichung von 15,2 °C; die in unterschiedlichen Positionen der Kalziniereinrichtung nachbehandelten Katalysatoren erreichen also gleiche Ergebnisse.

In Tabelle 5-20 wurden analog zu den Ergebnissen des Katalysators K008b die NO-Umsätze während der Heizrampen der jeweils letzten Zyklen der einzelnen Reaktoren gegenübergestellt.

Tabelle 5-20 NO-Umsätze der letzten Zyklen in jedem Reaktor von K008b und K008d.

Reaktor Nr.	1	2	3	4	5
	NO-Umsatz des jeweils letzten Zyklus [%]				
K008b	38	36	40	41	39
K008d	40	39	39	35	36

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Reproduzierbarkeit der Anlage sowohl mit Referenzkatalysatoren als auch mit selbst präparierten Katalysatoren für die gewünschten Messbedingungen verifiziert werden konnte.

(c) Variation der Heizrampe

Zur weiteren Verifizierung der Messmethode und der Bestimmung der LOTs durch die automatisierte Auswertung wurden Messungen mit unterschiedlichen Heizrampen (**schnell**, 143 °C/min und **langsam**, 43 °C/min) durchgeführt; eine Zusammenfassung der Ergebnisse befindet sich in Tabelle 5-21.

Die Ergebnisse zeigten, dass zumindest mit dem eingesetzten Referenzkatalysator bei unterschiedlich schnellen Heizrampen ähnliche Ergebnisse erreicht werden konnten.

Ein Vergleich der Ergebnisse aus Tabelle 5-21 mit den ersten Ergebnissen des Referenzkatalysators zu Beginn dieses Kapitels (Tabelle 5-14, Seite 112, gemessen mit einer schnellen Aufheizrate von 143 °C/min) zeigt sehr gute Übereinstimmungen.

Für diese ersten Messungen wurden T_{50} -LOTs für CO und Propan von (165 ± 5) °C und (316 ± 8) °C ermittelt, die mit der „schnellen“ Heizrampe (143 °C/min) erhaltenen Ergebnisse stimmen sehr gut mit den Ergebnissen der Messungen mit „langsamer“ Heizrate (43 °C/min) übertragen.

Tabelle 5-21 LOTs für CO und Propan des Referenzkatalysators bei Variation der Heizrampe.

Katalysator		Referenzkatalysator, gealtert			Referenzkatalysator			Referenzkatalysator			Referenzkatalysator		
		T 10	T 50	T 90	T 10	T 50	T 90	T 10	T 50	T 90	T 10	T 50	T 90
		Light-Off-Temperaturen für 10, 50 und 90% Umsatz [°C]											
CO	143 °C/min	173	208	226	128	160	176	128	164	181	128	166	180
		180	207	227	124	162	177	119	162	178	127	166	181
	43 °C/min	181	222	237	133	167	177	131	170	182	133	171	181
		177	225	234	130	169	180	127	170	181	130	173	182
Propan	143 °C/min	266	317	-	236	310	391	232	300	367	240	311	390
		275	328	-	243	313	389	234	299	368	250	321	401
	43 °C/min	281	338	-	249	323	400	245	312	365	249	319	380
		287	339	-	257	323	399	251	312	364	257	320	378

Die mit langsameren Heizraten ermittelten Light-Off-Temperaturen für CO und Propan liegen bei dem gealterten Katalysator etwas höher, die Abweichungen liegen aber im Rahmen der Abweichungen der vorher durchgeführten Messungen mit frischen Proben des Referenzkatalysators.

Tabelle 5-22 NO-Umsätze des Referenzkatalysators.

Katalysator	Referenzkat. in Reaktor 3	Referenzkat. in Reaktor 4 NO-Umsatz [%]	Referenzkat. in Reaktor 5
Erste Messung	34	34	34
143 °C/min	35	38	36
43 °C/min	36	38	37

Auch im NO-Umsatz über die Dauer der Heizrampen ergaben sich keine signifikanten Unterschiede (siehe Tabelle 5-22). Die NO-Umsätze über alle Messungen liegen in einem engen Fenster von (36 ± 2) %.

5.1.11.2 Reproduzierbarkeit der Nachbehandlung und Präparation der Katalysatoren

Zur Validierung der Nachbehandlung und Präparation musste auch die Reproduzierbarkeit der Kalzination überprüft werden. Die Nachbehandlung der präparierten Katalysatoren erfolgte mit den in Kapitel 4.1.3 vorgestellten Einrichtungen.

16-fach Kalzinierungseinrichtung

Für die folgenden Messungen wurden nach der in Kapitel 4.1.1 vorgestellten Methode „Incipient Wetness“ präparierte Katalysatoren mit 2,5 Gew.-% Platin aus der Vorläuferverbindung Pt-A auf dem Träger Al_2O_3 -1 verwendet. Die oben oben vorgestellte Präparation eines 2,5Pt-A/ Al_2O_3 -Katalysators wurde wiederholt, somit standen für die Versuche 2 Katalysatoren mit identischem Träger und identischer Platin-Vorläuferverbindung zur Verfügung (K008 und K009).

Proben dieser beiden Katalysatorchargen wurden an unterschiedlichen Tagen in unterschiedlichen Positionen der in Kapitel 4.1.3 vorgestellten 16-fach Kalzinierungseinrichtung nachbehandelt. Um die Proben aus den unterschiedlichen Positionen der Kalzinierungseinrichtung unterscheiden zu können, wurde jeder Katalysator-Probe für jede Position ein kleiner Buchstabe angehängt (K008b-K008j und K009a-K009g). Tabelle 5-23 zeigt also Ergebnisse von 9 Katalysatorproben die in unterschiedlichen Positionen kalziniert wurden.

Tabelle 5-23 LOTs von verschiedenen Katalysatorchargen.

Katalysator ¹⁾		K008...			K008...			K008...					K009...			K009...			
		...b	...b	...b	...d	...d	...d	...f	...g	...h	...i	...j	...i	...i	...i	...g	...g	...g	
LOT [°C]	CO	T10	82	96	96	86	99	84	87	85	95	83	88	115	117	107	101	106	107
		T50	146	145	145	150	148	146	151	149	147	147	150	151	156	151	151	146	149
		T90	171	163	161	172	163	168	171	177	164	172	179	166	172	168	167	161	162
	Propan	T10	230	206	207	239	213	232	231	227	210	227	229	222	239	219	202	201	214
		T50	310	272	274	314	270	304	313	306	267	305	307	284	311	279	272	272	283
		T90	373	314	319	382	310	361	382	372	306	364	372	338	376	331	323	321	333

¹⁾ Aus Pt-A und Al_2O_3 -1 präparierte Katalysatoren mit 2,5 wt.-% Pt; K008 und K009 bezeichnen an verschiedenen Tagen hergestellte Batches; b, d, f, ... stehen für Katalysatorproben aus unterschiedlichen Positionen der 16-fach Kalzinierungseinrichtung

Die Ergebnisse der Überprüfung der Reproduzierbarkeit werden hier mit repräsentativen Messungen genauer erläutert, die Ergebnisse lagen wie die aus den industriellen Katalysatoren

ermittelten Light-Offs nach einer Einlaufzeit in einem schmalen Fenster und sind in Tabelle 5-23 zusammengefasst.

Die Reproduzierbarkeit des 5-fach Parallelaufbaus war somit als gegeben anzusehen, insbesondere die Ergebnisse für die CO-LOTs zeigten für 50 und 90 % Umsatz nur geringe Unterschiede, nämlich $(149 \pm 3)^\circ\text{C}$ und $(168 \pm 3)^\circ\text{C}$. Die LOTs für Propan schwankten zwar in einem größeren Bereich $[(290 \pm 19)^\circ\text{C}]$, lagen aber in den Größenordnungen, wie sie auch vom Referenzkatalysator erreicht wurden $[(312 \pm 14)^\circ\text{C}]$.

Die größeren Abweichungen (82°C bis 107°C) für die T_{10} -CO-LOTs sind auf die Automatisierung der Auswertung und den nicht linearen Verlauf der CO-Konzentration zu Beginn der Heizrampen zu erklären. Wie in Kapitel 5.1.10 erwähnt erfolgte die Auswertung der LOTs durch lineare Regression, die großen Unterschiede in den T_{10} -CO-LOTs sind also auf eine schlechte Näherung und nicht auf ein Phänomen oder eine Unzulänglichkeit des Reaktionssystems zurückzuführen. Die Genauigkeit der T_{10} -CO-LOT-Bestimmung könnte zwar durch eine Verlangsamung der Heizrampe verbessert werden, dies würde aber dem zu Grunde gelegten Messprinzip widersprechen.

Auch die NO-Konzentrationsverläufe und –Umsätze der oben angesprochenen Katalysatoren aus verschiedenen Positionen der unterschiedlichen Kalzinierungseinrichtungen waren über die Messungen als konstant anzusehen.

5-fach Kalzinierungseinrichtung

Neben der 16-fach Kalzinierungseinrichtung musste auch die Reproduzierbarkeit der 5-fach Kalzinierungseinrichtung überprüft werden. Hierzu wurden Proben der zuvor präparierten 2,5Pt-A/ Al_2O_3 -1-Katalysatoren (K008 und K009) in beiden Kalzinierungseinrichtungen nachbehandelt und im 5-fach Parallelreaktorsystem auf ihre Aktivität untersucht; die Ergebnisse sind in Tabelle 5-24 zusammengefasst.

Tabelle 5-24 LOTs für 2,5Pt-A/ Al_2O_3 -1-Katalysatoren aus unterschiedlichen Kalzinierungseinrichtungen.

Katalysator		K009 aus 16-fach	K009 aus 5-fach	K008 Aus 16-fach	K008 Aus 5-fach
LOT [$^\circ\text{C}$]	CO	T10	89	88	115
		T50	148	141	151
		T90	165	156	166
	Propan	T10	236	232	222
		T50	291	284	284
		T90	347	337	338

Die Reproduzierbarkeit der Präparation und der Nachbehandlung in der 5-fach und 16-fach Kalzinierungseinrichtung war somit sowohl im Fall der einzelnen Rohre untereinander als auch im Vergleich der verschiedenen Chargen miteinander gegeben.

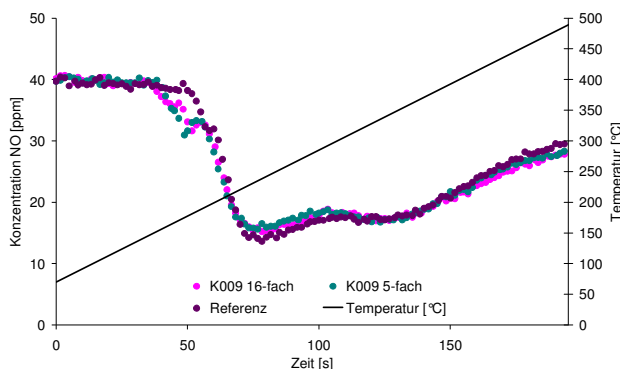


Abbildung 5-55 –NO-Konzentrationsverlauf von Katalysatoren aus unterschiedlichen Kalzinierungsanlagen; Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1; Referenzkatalysator und 2,5Pt-A/ Al_2O_3 -1.

Auch ein Vergleich von in der 16-fach Kalzinierungseinrichtung nachbehandelten Katalysatoren mit den in der 5-fach Anlage kalzinierten zeigte, dass beide Einrichtungen reproduzierbar arbeiten. Die ermittelten Aktivitäten für die CO- und Propan-Light-Offs (siehe Tabelle 5-24) und den NO-Konzentrationsverlauf sind als gleich anzusehen.

Auf den in Abbildung 5-55 dargestellten, charakteristischen Verlauf der NO-Konzentration beim Vorhandensein eines Pt/ Al_2O_3 -Katalysators während einer Heizrampe wird im weiteren Verlauf der Diskussion genauer eingegangen.

5.1.11.3 Reproduzierbarkeit der Präparationsmethode

Zum Vergleich der Reproduzierbarkeit der verwendeten Präparationsmethode wurden Katalysatoren mit einem Platin-Gehalt von 2,5 Gew.-% und 1,5 Gew.-% präpariert und in der Anlage auf ihre Aktivität überprüft.

Um wirklich Aussagen über die Reproduzierbarkeit der Herstellungsmethode treffen zu können, waren die Auslegungsmengen und damit die Einwaagen an Träger, Vorläuferverbindung und Wasser für die jeweiligen Katalysatorchargen gleich. Als Trägermaterial wurde Al_2O_3 -1 und als Vorläuferverbindung Pt-A eingesetzt.

(a) Ergebnisse der ICP-Messungen

Vor dem Aktivitätsvergleich der beiden Katalysatorchargen sollen zunächst die Ergebnisse der Metallgehaltsbestimmung mittels ICP-OES (siehe Tabelle 5-25) vorgestellt werden.

Tabelle 5-25 Ergebnisse der ICP-Messungen.

Katalysator	Erwarteter Pt-Gehalt [Gew.-%]	Gefundener Pt-Gehalt	
		Einzelbestimmung [Gew.-%]	Doppelbestimmung [Gew.-%]
K008g	2,5	2,51	2,51
K009f	2,5	2,44	2,43
K0010b	1,5	1,43	1,41
K0013b	1,5	1,41	1,42
K0015b	1,5	1,43	1,41

Demnach gelingt es mit der verwendeten Präparationsmethode zum einen den jeweils gewünschten Platin-Gehalt auf dem Katalysator einzustellen (dies gilt sowohl für Katalysatoren mit 2,5 Gew.-% Platin (K008g und K009f) als auch für die mit 1,5 Gew.-% Pt (K0010b, K0013b und K0015b)). Zum anderen gelingt es auch im Falle der unterschiedlichen Katalysatorchargen, den gleichen Metallgehalt zu erzeugen.

(b) Aktivitätsvergleich der verschiedenen Katalysatorchargen

Die Reproduzierbarkeit wird im Folgenden anhand der gemessenen CO- und Propan-Light-Off-Temperaturen bzw. der NO-Verläufe weiter verifiziert.

Der Begriff Katalysatorcharge steht im Folgenden für die Mittelwerte aller durchgeführten Messungen mit diesem Katalysator. So steht K0010 für die Mittelwerte aller durchgeführten Messungen mit Katalysatoren der Katalysatorcharge K0010.

Reproduzierbarkeit von Katalysatoren mit 2,5 Gew.-% Platin

Für den Vergleich wurden die Mittelwerte aller durchgeführten Messungen mit den beiden Katalysatorchargen K008 und K009 betrachtet, die entsprechenden erhaltenen Ergebnisse zeigt Tabelle 5-26. Darin wird deutlich, dass die unterschiedlichen Katalysatorchargen jeweils Light-Off-Temperaturen aufwiesen, die nur um wenige Grad (max. ± 5 °C) voneinander differierten.

Tabelle 5-26 LOTs für Katalysatoren mit 2,5 Gew.-% Platin aus unterschiedlichen Chargen

Katalysator		K008	K009
LOT [°C]	CO	T10	97
		T50	149
		T90	167
	Propan	T10	219
		T50	288
		T90	341

Demnach gelingt die Reproduzierbarkeit im Falle der Katalysatoren mit einem Massenanteil von 2,5 Gew.-%, es folgt die Überprüfung der Reproduzierbarkeit an Katalysatoren mit einem Massengehalt von 1,5 Gew.-%.

Reproduzierbarkeit von Katalysatoren mit 1,5 Gew.-% Platin

Wie schon im vorherigen Abschnitt erläutert, waren die Auslegungsmengen an Träger, Vorläuferverbindungen und Wasser für die miteinander zu vergleichenden Katalysatoren gleich. Als Trägermaterial wurde ebenfalls Al_2O_3 -1 verwendet. Im Unterschied zu den Katalysatoren mit 2,5 Gew.-% wurden hier verschiedene Vorläuferverbindungen verwendet. So ist eine Überprüfung der Reproduzierbarkeit auch in Abhängigkeit der Vorläuferverbindung möglich.

Tabelle 5-27 zeigt, dass sich im Falle des T_{50} -CO- und T_{50} -Propan-Light-Offs die Reproduzierbarkeit und Genauigkeit zeigte, die auch mit den anderen präparierten Katalysatoren (K008 und K009) und dem industriellen Referenzkatalysator erreicht werden konnte (2,5Pt-A,B,C/ Al_2O_3 -1: T_{50} -CO-LOT ± 5 °C, T_{90} -Propan-LOT ± 15 °C; Referenzkatalysator: T_{50} -CO-LOT ± 5 °C, T_{90} -Propan-LOT ± 8 °C).

Tabelle 5-27 LOTs für Katalysatoren mit 1,5 Gew.-% Platin aus verschiedenen Platinvorläuferverbindungen.

Katalysator			Platinvorläuferverbindung					
			Pt-A		Pt-B		Pt-C	
			K0010	K0016	K0012	K0018	K0011	K0017
LOT [°C]	CO	T10	110	118	139	129	127	143
		T50	154	154	172	164	169	168
		T90	172	169	188	179	188	180
	Propan	T10	211	226	221	219	219	231
		T50	278	307	289	295	293	307
		T90	333	376	344	353	327	388

Auch im NO-Konzentrationsverlauf der Chargen untereinander gab es nur minimale Unterschiede; die in Abbildung 5-56 zusammengefassten NO-Konzentrationsverläufe sind bis auf kleine Unterschiede in der ersten Hälfte der Heizrampe (150-300 °C) als deckungsgleich anzusehen

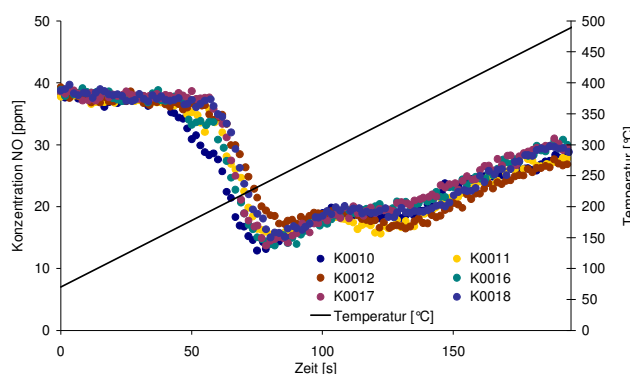


Abbildung 5-56 NO-Verlauf von Katalysatoren mit 1,5 Gew.-% Platin aus verschiedenen Platinvorläuferverbindungen; Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1.

5.1.12 Resultat der Validierung des Reaktorsystems

Die oben vorgestellten Ergebnisse zur Reproduzierbarkeit zeigen, dass Katalysatoren mit unterschiedlichen Gewichtsprozenten an Platin mit verschiedenen Vorläuferverbindungen und Trägern unter Verwendung der „Incipient Wetness“-Methode reproduzierbar hergestellt werden konnten. Die Reproduzierbarkeit bezieht sich nicht nur auf die aus dem Reaktorsystem erhaltenen Ergebnisse der Light-Off-Temperaturen und Konzentrationsverläufe von CO, Propan und NO, sondern auch auf die durch ICP ermittelten Metallgehalte.

Auch das entworfene Reaktorsystem und die entwickelte Methode zur Auswertung der Light-Off-Temperaturen ermöglichten die direkte und reproduzierbare Ermittlung von Light-Off-Temperaturen von pulverförmigen Katalysatorproben.

Somit wurde ein *unmittelbares, wesentliches* Ziel der vorliegenden Arbeit erreicht. Aus der Literatur ist zum damaligen Zeitpunkt kein System bekannt, mit dem eine auch nur annähernd gleiche Reproduzierbarkeit bei einer entsprechend hohen Wiederholfrequenz der Messungen erreicht werden konnte. Bekannte Systeme besitzen mitunter zwar eine höhere Anzahl an Reaktoren, verfügen aber aufgrund des Aufbaus nicht über die Möglichkeit die Reaktoren einzeln anzusteuern, in dem hier vorgestellten Maße abzukühlen [265] oder relativ große Mengen an Pulver zu testen [266]. Das Reaktorsystem wurde mit den hier vorgestellten Messdaten zum Patent angemeldet, die Patenterteilung erfolgte im Frühjahr 2008 [267].

Mit dem hier präsentierten Aufbau ist es also möglich, Autoabgaskatalysatoren *ohne* die Präparation von Monolithen zu validieren und mit Standardkatalysatoren direkt zu vergleichen.

5.2 Katalysatoraktivität als Funktion der Katalysatorsynthese

Das folgende Kapitel beschäftigt sich direkt mit der Anwendung der vorgestellten Testapparatur zur Validierung verschiedener Edelmetall/Träger-Katalysatorsysteme.

5.2.1 Platinkatalysatoren

Im Folgenden werden die Ergebnisse der katalytischen Aktivität der präparierten Platin-Katalysatoren in Bezug auf die verwendeten Vorläuferverbindungen und Trägern, dem Massenanteil an Platin und die Präparationsmethode vorgestellt.

5.2.1.1 Vorläuferverbindungen und Trägermaterial

Für die Präparation der in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren wurden 3 verschiedene flüssige Platin-Vorläuferverbindungen und unterschiedlichste oxidische Träger verwendet (siehe Kapitel Katalysatorpräparation, ab Seite 60).

Die für die Diskussion relevanten Ergebnisse sind in Tabelle 5-28 und die LOTs für CO und Propen ab Abbildung 5-62 (unten) zusammengefasst. Alle Katalysatoren besitzen einen Massenanteil von 1,5 Gew.-% Platin. Die Präparation erfolgte mittels „Incipient Wetness“, die oxidischen Träger wurden vor der Imprägnierung für 2 h bei 300 °C getrocknet und zum Abschluß der Präparation für 3 h bei 550 °C kalziniert (vgl. Seite 65).

Tabelle 5-28 LOTs von Platinkatalysatoren bei Variation der Vorläuferverbindung und des oxidischen Trägers.

Träger	Light-Off-Temperaturen CO / Propan [°C]								
	CO			CO			T90		
	T10 Pt-A	T10 Pt-B	T10 Pt-C	T50 Pt-A	T50 Pt-B	T50 Pt-C	T90 Pt-A	T90 Pt-B	T90 Pt-C
Al ₂ O ₃ -1	105	138	124	150	172	169	168	188	190
Al ₂ O ₃ -2	94	119	118	154	168	172	174	187	192
Al ₂ O ₃ -3	99	118	104	144	160	148	158	175	160
Al ₂ O ₃ -4	110	129	122	145	164	156	159	177	169
Al ₂ O ₃ -5	111	126	126	144	171	157	157	170	170
Al ₂ O ₃ -6	126	143	126	161	170	157	175	183	170
Al ₂ O ₃ -8	99	134	121	147	169	163	164	184	177
TiO ₂ -1	75	107	94	119	164	144	140	179	161
Propan									
Al ₂ O ₃ -1	208	219	218	276	289	291	331	345	338
Al ₂ O ₃ -2	237	227	246	322	310	326	400	385	419
Al ₂ O ₃ -3	218	213	182	293	282	255	350	340	318
Al ₂ O ₃ -4	229	241	205	294	301	271	347	354	331
Al ₂ O ₃ -5	224	214	214	290	295	280	351	342	342
Al ₂ O ₃ -6	226	243	205	302	284	288	366	336	353
Al ₂ O ₃ -8	212	236	226	295	324	313	358	402	406
TiO ₂ -1	230	246	211	274	288	268	329	340	324
	Pt-A	Pt-B	Pt-C	Pt-A	Pt-B	Pt-C	Pt-A	Pt-B	Pt-C

Eine Auffälligkeit der hier vorgestellten Ergebnisse ist das Verhalten beziehungsweise der Verlauf der CO- und Propan-LOTs. Zur Veranschaulichung sind in den folgenden Abbildungen die Konzentrationsverläufe von CO und Propan für mit verschiedenen Vorläuferverbindungen präparierte Katalysatoren auf Basis verschiedener Trägeroxide dargestellt.

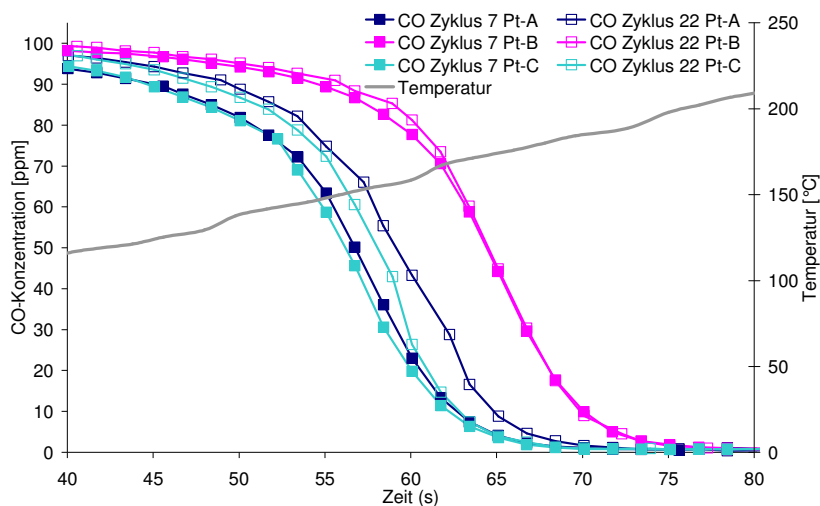


Abbildung 5-57 CO-Konzentrationsverläufe der mit unterschiedlichen Vorläuferverbindungen (**Pt-A**, **Pt-B**, **Pt-C**) hergestellten Katalysatoren auf Basis von Al₂O₃-6 mit 1,5 Gew.-% Platin (K0034, K0035, K0036); Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1.

Die hier gezeigten Ergebnisse wurden durch Katalysatoren mit 1,5 Gew.-% Platin auf dem Träger Al₂O₃-6 (K34, 35, 36) erzeugt; sie sind jedoch als beispielhaft für weitere mit Pt/Al₂O₃-Katalysatoren durchgeführte Messungen anzusehen.

Ergebnisse und Diskussion

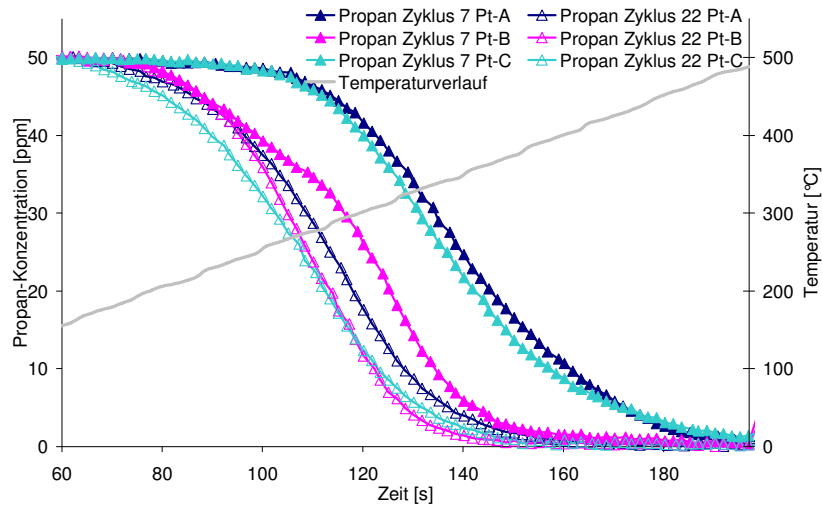


Abbildung 5-58 Propan-Konzentrationsverläufe der mit unterschiedlichen Vorläuferverbindungen (**Pt-A**, **Pt-B**, **Pt-C**) hergestellten Katalysatoren auf Basis von $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-6}$ mit 1,5 Gew.-% Platin (K0034, K0035, K0036); Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1.

Es ist deutlich zu sehen, dass mit steigender Zyklenzahl die LOT für CO zu höheren Temperaturen verschoben wird, während beim (in Abbildung 5-58 dargestellten) Konzentrationsverlauf für Propan eine Verschiebung zu niedrigeren Temperaturen stattfindet. Dieser Effekt wurde auch schon von *Gandhi* [124] beobachtet.

Ein Grund für diese Verschiebung ist die Akkumulation von SO_2 auf dem Katalysator [127]. SO_2 im Reaktionsfeed führt an der Trägeroberfläche zur Bildung einer elektronegativen Sulfatspezies. Befindet sich diese Sulfatspezies in der Nähe eines Platinpartikels führt dies zur Reduzierung der Elektronendichte im Platin.

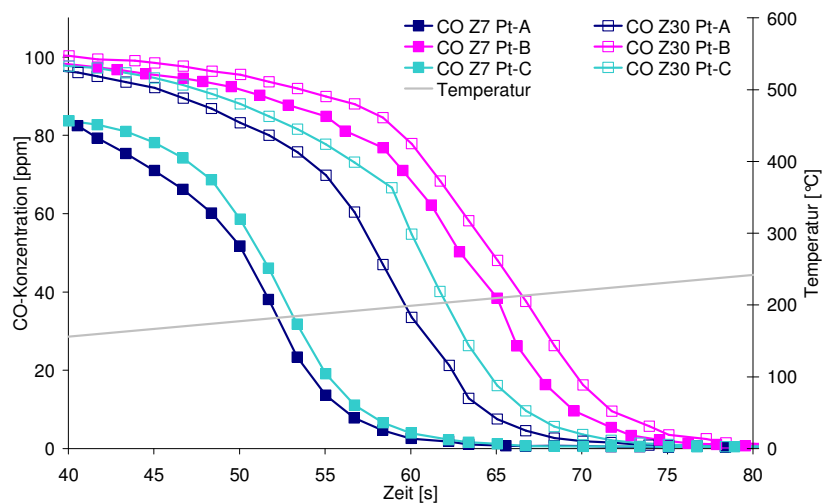


Abbildung 5-59 CO-Konzentrationsverläufe der mit unterschiedlichen Vorläuferverbindungen (**Pt-A**, **Pt-B**, **Pt-C**) hergestellten Katalysatoren auf Basis von $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-8}$ mit 1,5 Gew.-% Platin (K52, 53, 54); Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1.

Durch die so entstandenen benachbarten anionischen und kationischen Seiten erfolgt eine leichtere heterolytische C-H-Bindungsspaltung. Dieser Mechanismus wird auch von *Hinç et al.* [128] bevorzugt. Sie beobachteten auch die Bildung eines Sulfats mittels DRIFTS-Messungen. Eine Deutung zur Bildung der Sulfat-Spezies wird von *Deo* [268] gegeben. Durch einen Spill-Over-Prozess kommt es zu einem Übergang von SO_3 von der Platin-Oberfläche auf den Träger. Durch anschließende Oxidation bei hohen Temperaturen wird das SO_3 in Sulfat umgewandelt. Durch diesen Spill-Over kann die Vergiftungsanfälligkeit der Platin-Oberfläche verzögert werden. *Lambert et al.* [125], *Hubbard et al.* [126] und *Gracia et al.* [269] untersuchten den Einfluss des Trägermaterials in Bezug auf die Schwefelvergiftung. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigten Korrelationen zu den oben genannten Veröffentlichungen; die Vergiftung für Al_2O_3 -Träger (Al_2O_3 -1 bis -6) war stark verzögert, während die Katalysatoren auf Basis der Al_2O_3 - SiO_2 -Träger (Al_2O_3 -8/9) beim Vorhandensein von SO_2 im Gasstrom sofort vergiftet wurden. Für Katalysatoren mit Al_2O_3 -Trägern wird postuliert, dass die Anlagerung von SO_3 nicht auf dem Metall stattfindet, sondern dass SO_3 vom Metall auf den Träger diffundiert. Bei Trägern mit einem Anteil von SiO_2 ist diese Diffusion nicht mehr möglich; die Platin-Zentren werden somit sofort blockiert. Auf den Einfluß der schwefelhaltigen Platin-Vorläuferverbindung Pt-B wird im Folgenden detailliert eingegangen.

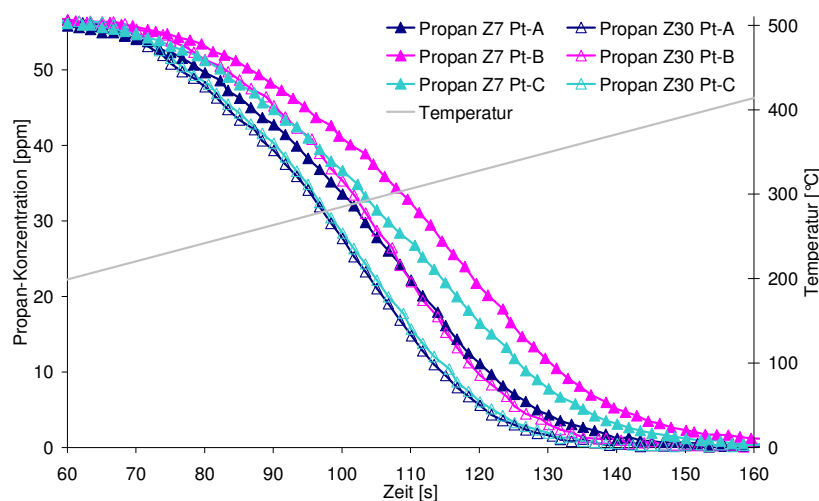


Abbildung 5-60 Propan-Konzentrationsverläufe der mit unterschiedlichen Vorläuferverbindungen (**Pt-A**, **Pt-B**, **Pt-C**) hergestellten Katalysatoren auf Basis von Al_2O_3 -8 mit 1,5 Gew.-% Platin (K52, 53, 54); Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1.

Die obigen Abbildungen zeigen beispielhaft den Verlauf der CO- (Abbildung 5-59) und Propan-Konzentrationen (Abbildung 5-60) von Zyklen am Anfang und am Ende einer Messung mit Katalysatoren auf Basis von Al_2O_3 -8 mit 1,5 Gew.-% Platin. Hier ist zu erkennen, dass sich die Aktivitäten der Katalysatoren im Verlauf der Messungen annähern, wie von *Gracia* [269] beschrieben. Zwar unterscheiden sich die Reaktionsbedingungen in den Arbeiten von *Gracia* stark

Die in Tabelle 5-28 aufgeführten Ergebnisse zeigen, dass nicht nur die während der Präparation verwendete Vorläuferverbindung, sondern auch der eingesetzte Träger einen großen Einfluss auf die erreichbare Aktivität besitzt. Dass auch Additive eine signifikante Wirkung auf die Aktivität besitzen zeigt sich insbesondere bei den Al_2O_3 -Katalysatoren. Die hier getesteten Katalysatoren weisen trotz gleicher Vorläuferverbindungen und Herstellungsmethode Aktivitätsunterschiede mit geringem Ausmaß auf.

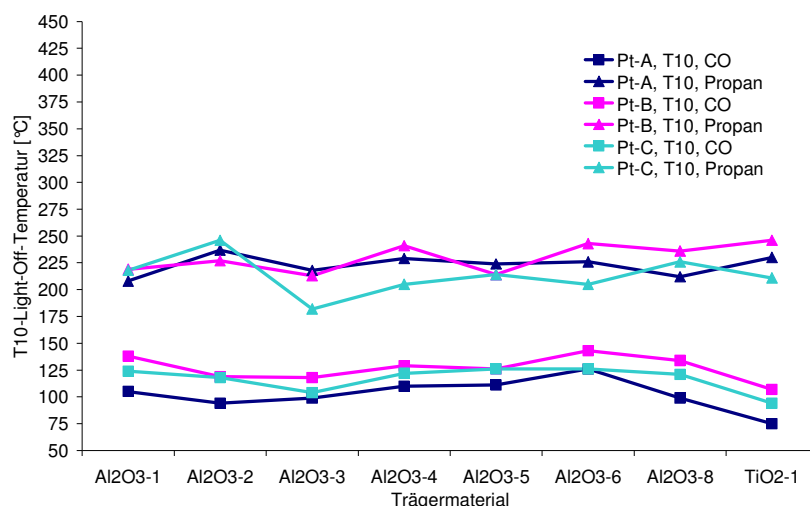


Abbildung 5-62 T₁₀-Light-Offs für CO und Propan mit unterschiedlichen Vorläuferverbindungen und Trägern; Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1; für alle Katalysatoren gilt: 1,5 Gew.-% Platin.

Erhebliche Unterschiede in den CO-LOTs sind im Vergleich der verwendeten Pt-Vorläuferverbindungen zu sehen (vergleiche Abbildung 5-62 bis Abbildung 5-64).

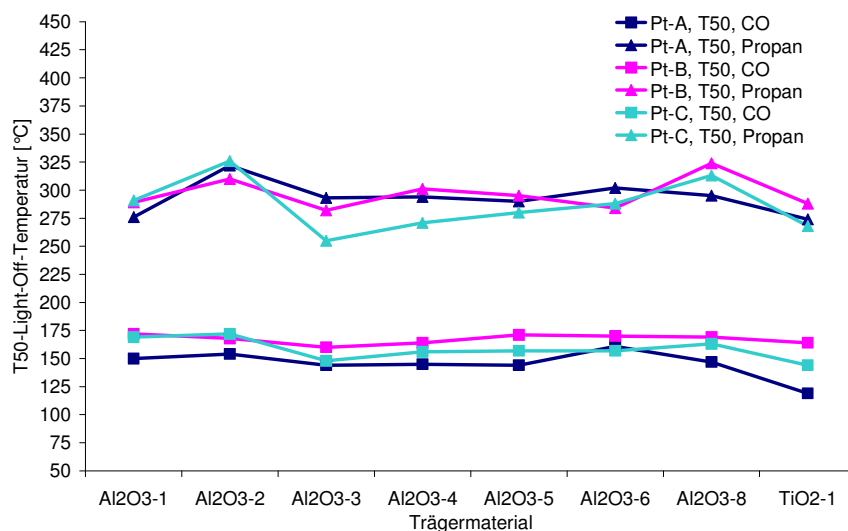


Abbildung 5-63 T₅₀-Light-Offs für CO und Propan mit unterschiedlichen Vorläuferverbindungen und Trägern; Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1; für alle Katalysatoren gilt: 1,5 Gew.-% Platin.

Bei mit Pt-C präparierten Katalysatoren wichen die CO-LOTs bis zu 20 °C von den mit anderen Verbindungen präparierten Katalysatoren voneinander ab. Im direkten Vergleich mit Pt-A führte

die Verwendung von Pt-C bei fast allen präparierten Katalysatoren auf Basis von Al_2O_3 zu einem Aktivitätsverlust.

Durch Additive kann ebenfalls Einfluss auf die Aktivität der hier untersuchten Katalysatoren genommen werden (siehe auch Kapitel 2.6.2, ab Seite 48). Die CO-LOTs für die auf Al_2O_3 präparierten Katalysatoren (Al_2O_3 -1 bis Al_2O_3 -5) bewegten sich nur in einem Temperaturfenster von rund 5 °C, die Zugabe von SiO_2 (Al_2O_3 -8) führt jedoch beim CO im Vergleich zu Al_2O_3 -6 zu einem um bis zu 15 °C niedrigeren CO-Light-Off, die Propan-LOTs für 50 und 90 % Umsatz wurden merklich erhöht. Dieser Effekt lässt sich aber nicht nur auf große Unterschiede in den BET-Oberflächen zwischen Al_2O_3 -1...6 und Al_2O_3 -8 ($\sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ und $> 350 \text{ m}^2/\text{g}$) erklären. Durch große Oberflächen wird theoretisch eine gute Dispersion des Platins erreicht; dies sorgt für einen besseren Umsatz an CO, da die CO-Oxidation hauptsächlich an Platin stattfindet [96-99]. Nach *Otto* [118] ist die Oxidation von Propan an Pt/ Al_2O_3 -Katalysatoren struktursensitiv und somit von der Größe der Pt-Partikel abhängig; diese Umstände sprechen für das hier vorherrschende Umsatzverhalten.

Beim Vergleich der Propan-LOTs fällt weiterhin auf, dass beim Übergang zur Vorläuferverbindung Pt-C die beim CO-Light-Off beobachtete Erhöhung der LOT gleichzeitig die Propan-LOT verringert. Dies ist insbesondere beim Träger Al_2O_3 -3 auffällig. Mit dieser Träger/Vorläufer-Kombination wird die in diesem Vergleich kleinste Propan-LOT ermittelt.

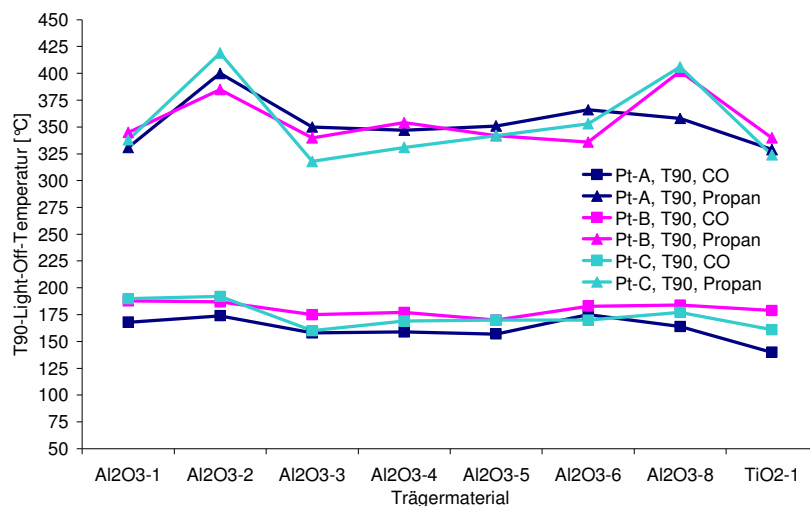


Abbildung 5-64 T₉₀-Light-Offs für CO und Propan mit unterschiedlichen Vorläuferverbindungen und Trägern; Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1; für alle Katalysatoren gilt: 1,5 Gew.-% Platin.

Bezüglich einer Vorvergiftung durch Schwefel bei Verwendung der Vorläuferverbindung Pt-B verhalten sich die Träger im Vergleich zu Pt-A unterschiedlich. So zeigen die Träger Al_2O_3 -2, Al_2O_3 -3, Al_2O_3 -5 und Al_2O_3 -6 eine Aktivitätssteigerung, wogegen die übrigen Träger an Aktivität verlieren. Mögliche Ursache ist wieder der Einfluss von SO_2 auf den Träger. So überwiegt im

ersten Fall der aktivierende Einfluss des SO_2 für die Propan-Oxidation. Im zweiten Fall jedoch überwiegt der negative SO_2 -Einfluss durch Blockierung von Aktivzentren.

Der Verlauf der NO-Konzentration wird im folgenden Abschnitt 5.2.1.2 diskutiert.

Die Verwendung der schwefelhaltigen Vorläuferverbindung Pt-B führt für alle Träger zu T_{50} -CO-LOTs, die sich nur gering (165 ± 5) °C voneinander unterscheiden. Für diese Vorläuferverbindung, aber auch für alle anderen verwendeten, erweist sich Al_2O_3 -3 als bestes Trägermaterial.

Die niedrigsten CO-LOTs zeigten die mit TiO_2 präparierten Katalysatoren (bis zu 40 °C niedriger), die Propan-LOTs lagen in Bereichen, die auch die Pt/ Al_2O_3 -Katalysatoren erreicht wurden.

Wird Pt-B jedoch zur Präparation von Katalysatoren auf Basis von TiO_2 eingesetzt, bricht insbesondere die Aktivität bezüglich des CO-Umsatzes stark ein. Der hier auftretende Unterschied in den Aktivitäten zwischen TiO_2 und Al_2O_3 findet in der Literatur Bestätigung. *Green et al.* [272] stellten nach der Einwirkung von CO auf Pt/ TiO_2 -Katalysatoren die Entstehung von CO_2 fest, obwohl während der Messungen kein Sauerstoff zugegeben wurde. Die Autoren schließen auf einen Spill-Over-Prozess, bei dem am Metall adsorbiertes CO auf den Träger übergeht und durch vom Träger zur Verfügung gestellten Sauerstoff oxidiert wird. Es wird auch von einer Metall/Träger-Wechselwirkung mit dem CO ausgegangen, welche die CO-Bindung schwächt und somit die Oxidation des CO erleichtert.

Diese Effekte wurden auch von *Alexeev et al.* [174] beobachtet. Auch hier wurden beim Vergleich von Katalysatoren mit 1 Gew.-% Pt auf TiO_2 und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ für die Pt/ TiO_2 -Katalysatoren bei Raumgeschwindigkeiten von 120.000 VVh^{-1} und 1 % CO im Feed niedrigere CO-LOTs gefunden (Pt/ TiO_2 : 160 °C, Pt/ Al_2O_3 : 200 °C). Die höhere Aktivität wird von den Autoren unter anderem auf die Fähigkeit des TiO_2 zurückgeführt, hochreaktive Sauerstoffspezies zu Verfügung zu stellen und zu stabilisieren. Diese Sauerstoffspezies stehen an der Metall/Träger-Grenzfläche zur Verfügung und sorgen somit für eine erhöhte Aktivität bei der Oxidation des CO.

Der Verlauf der LOTs für CO und Propan der Pt/ TiO_2 -Katalysatoren zeigt jedoch, dass insbesondere für die Aktivität der CO-Umsetzung eine starke Desaktivierung auftritt, egal welche Vorläuferverbindung verwendet wurde. Selbst nach über 30 Zyklen haben die Katalysatoren noch nicht ihre Endaktivität erreicht. Die Propan-LOTs jedoch zeigen keine nennenswerte Desaktivierung; im Verlauf der Messungen wurden die LOTs für Propan im Gegensatz zu den LOTs für CO kleiner (siehe Abbildung 5-66).

Ergebnisse und Diskussion

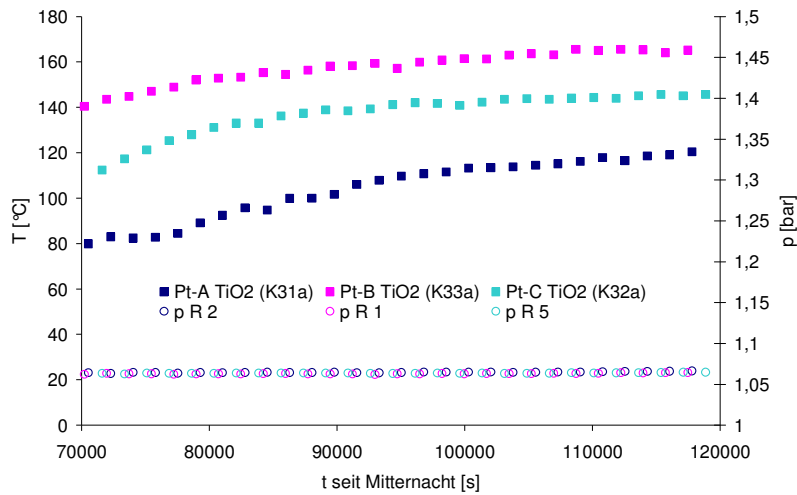


Abbildung 5-65 T₅₀-CO-LOTs von Katalysatoren mit TiO₂-1 als Trägermaterial; Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1; für alle Katalysatoren gilt: 1,5 Gew.-% Platin.

Dies spricht im Falle des TiO₂-Trägers für die oben schon angesprochene Vergiftung des Trägers selbst, da der Katalysator für die Oxidation von CO weniger hochreaktiven Sauerstoff zur Verfügung stellen kann. Zu ähnlichen Schlussfolgerungen kamen auch *Haruta et al.* [136]. Sie untersuchten den Einfluss von SO₂ auf Pt/TiO₂- und Au/TiO₂-Katalysatoren und stellten fest, dass ein sulfatisierter Pt/TiO₂-Katalysator bei 300 K und ein nicht sulfatisierter Pt/TiO₂-Katalysator erst bei 380 K einen totalen Propan-Umsatz bei einer Gaszusammensetzung von 0,4 % Propan, 39,4 % Helium und 60,2 % Luft erreicht.

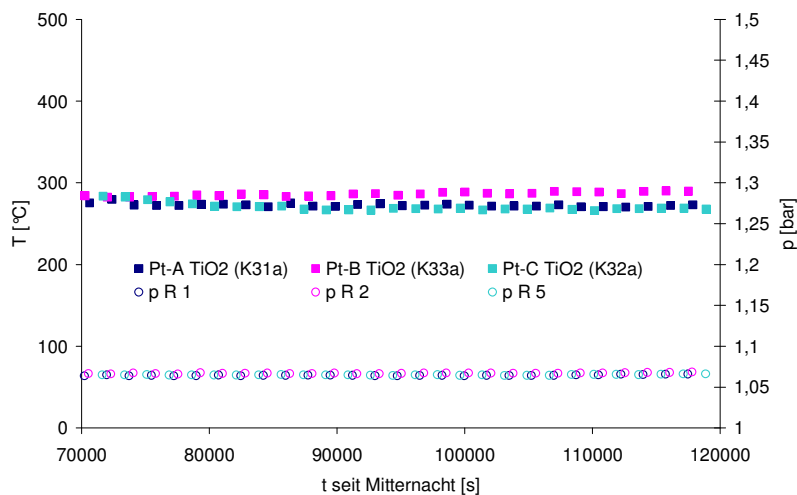


Abbildung 5-66 T₅₀-Propan-LOTs von Katalysatoren mit TiO₂-1 als Trägermaterial; Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1; für alle Katalysatoren gilt: 1,5 Gew.-% Platin.

Bei einem Vergleich der Propan-LOTs für die Au/TiO₂-Katalysatoren trat das Gegenteil zu Tage. Hier sorgte eine Sulfatisierung für eine Verringerung der Propan-Totalumsatzes von 20 % auf 10 % bei einer Temperatur von 390 K. Die angesprochenen Punkte sprechen für eine Vergiftung des Trägers analog zu Al₂O₃. Die CO-Oxidation an Pt/TiO₂ findet überwiegend an PtO_x statt, für

Ergebnisse und Diskussion

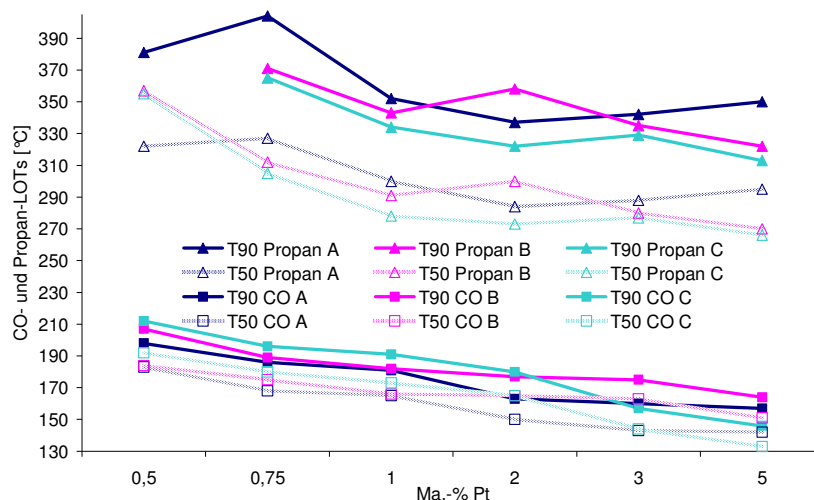


Abbildung 5-67 CO- und -Propan-LOTs für 50 und 90 % Umsatz für Katalysatoren mit unterschiedlichen Anteilen an Platin auf Basis verschiedener Vorläuferverbindungen auf dem Trägermaterial Al_2O_3 -1; Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1.

Anhand der tabellierten Werte und Abbildung 5-67 wird deutlich, dass insbesondere für mit der Vorläuferverbindung Pt-A präparierte Katalysatoren (mit ≥ 2 Gew.-% Platin) ein Plateau für den CO- und Propan-Umsatz erreicht wurde. Für die mit Pt-C präparierten Katalysatoren gab es beim Übergang von 2 Gew.-% Platin auf 3 Gew.-% Platin Unterschiede von 21 °C und 23 °C für 50 und 90 % Umsatz CO, für die mit Pt-B präparierten Katalysatoren lag die Änderung in den LOTs beim Übergang von 3 Gew.-% Platin auf 5 Gew.-% Platin (12 °C und 11 °C für 50 % und 90 % Umsatz von CO).

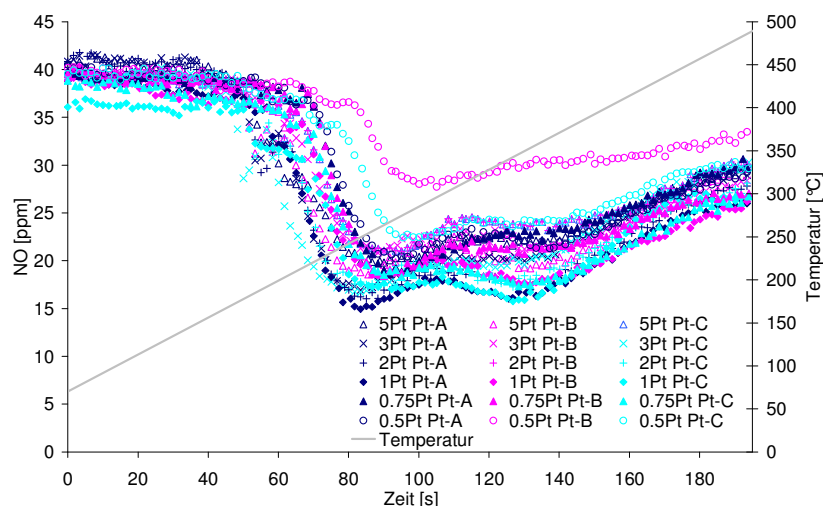


Abbildung 5-68 NO-Konzentrationsverläufe von mit verschiedenen Vorläuferverbindungen präparierten Katalysatoren; unterschiedliche Anteile an Platin auf Basis verschiedener Vorläuferverbindungen auf dem Trägermaterial Al_2O_3 -1; Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1.

Für die T_{90} -LOTs des Propans ergaben sich die größten Unterschiede beim Übergang von 0,75 auf 1 Gew.-% Platin für alle verwendeten Vorläuferverbindungen (52 °C bei Pt-A). Die größte Differenz bei der T_{50} -LOT für Propan bei der Verwendung von Pt-A lag ebenfalls im eben

erwähnten Pt-Konzentrationsbereich (27 °C) für Pt-B und Pt-C fanden die größten Änderungen im Light-Off beim Übergang von 0,5 auf 0,75 Gew.-% statt (45 °C und 50 °C).

Abbildung 5-68 zeigt die NO-Konzentrationsverläufe für Katalysatoren mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen an Platin. Der hier gezeigte Verlauf ist typisch für die in dieser Arbeit betrachteten Pt/Träger-Katalysatoren.

Die Verläufe ergaben die in Kapitel 2.4 (ab Seite 22) angesprochene Vulkanform, wobei sich der Verlauf selbst bei Katalysatoren mit einem Metallgehalt $\geq 0,75$ Gew.-% nicht mehr stark änderte. Schon bei Temperaturen unter 150 °C wurde ein Abfallen der NO-Konzentration beobachtet, bei (160 ± 20) °C tritt ein *Knick* im NO-Verlauf auf. Bei einer Temperatur von (220 ± 20) °C erreicht die NO-Konzentration ein Minimum, mit weiter steigender Temperatur findet ein erneuter Anstieg der NO-Konzentration statt. In Abbildung 5-69 (unten) ist der Konzentrationsverlauf der Komponenten eines Zyklus mit einem Katalysator mit 5 Gew.-% Platin auf Al_2O_3 -1 (K65a, V-300) dargestellt.

Der Verlauf der NO-Konzentration lässt sich aufgrund der Reaktionsatmosphäre und der verwendeten Katalysatoren durch eine Oxidation von NO zu NO_2 erklären. Auffällig ist jedoch das Abnehmen der NO-Konzentrationen schon ab 150 °C (siehe Abbildung 5-69). Nach thermodynamischen Berechnungen von Burch [74], Olsson [149] und Crocoll [150] ist mit einer Oxidation von NO zu NO_2 bei Temperaturen ≥ 150 °C zu rechnen.

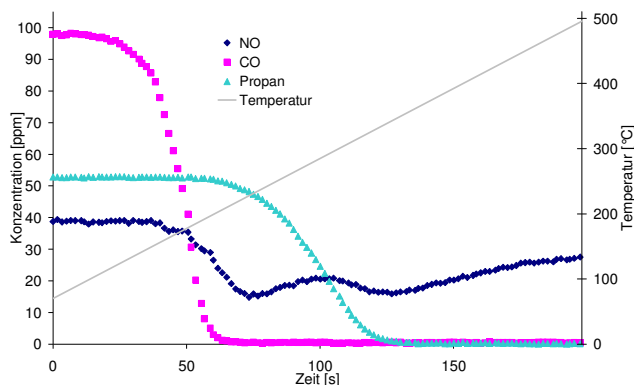


Abbildung 5-69 Verlauf der CO-, Propan- und NO-Konzentrationen des letzten Zyklus von K65a (V-300); Katalysator mit 5 Gew.-% Platin auf Al_2O_3 -1; Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1.

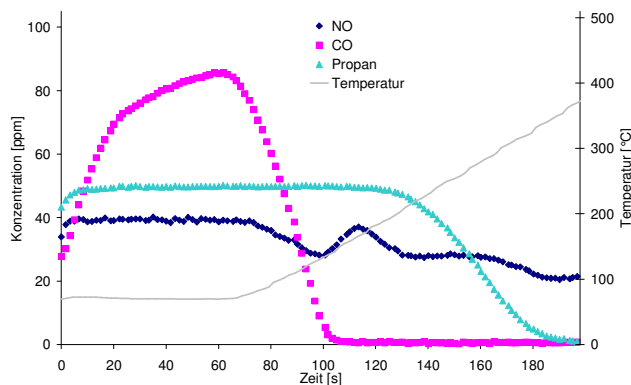


Abbildung 5-70 Verlauf der Konzentrationen eines Zyklus von K31a (V-204); Katalysator mit 1,5 Gew.-% Platin auf TiO_2 -1; Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1.

Bei niedrigen Temperaturen ist die Platinoberfläche durch CO und NO und besetzt, H_2O und CO_2 spielen hier nur eine untergeordnete Rolle bei der Konkurrenz um freie Adsorptionsplätze an der Platin-Oberfläche (siehe Abbildung 5-71). Hier könnte ein Teil des NO durch CO reduziert werden, dies würde auch den Knick im Verlauf der NO-Konzentration beim vollständigen Umsatz von CO erklären.

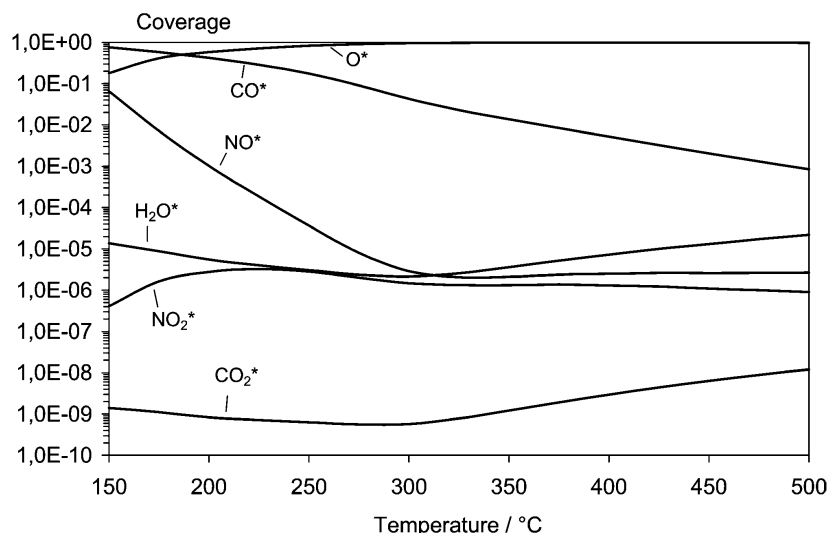


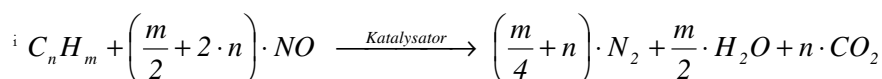
Abbildung 5-71 Berechnete Oberflächenbedeckungsgrade für 1 Gew.-% Platin auf Al₂O₃ in Abhängigkeit der Temperatur. [150]

Eine weitere Deutung wäre die Adsorption von NO auf dem Katalysator, da es bei höheren Temperaturen mit Sauerstoff und CO₂ um Adsorptionsplätze auf dem Platin konkurrieren muss und somit wieder vermehrt in die Gasphase abgegeben wird. Der zu beobachtende Knick ist im Falle eines Pt/TiO₂-Katalysators sehr viel ausgeprägter (siehe Abbildung 5-70).

Wie oben schon erwähnt ist ein Reaktionspfad der Oxidation von CO an Pt/TiO₂-Katalysatoren der Spill-Over des CO vom Platin auf den Träger [272]; auf diesem reagiert CO dann zu CO₂. Für Spill-Over-Prozesse müssen auf dem Träger ausreichend viele aktive Zentren zur Verfügung stehen. Die hohe Anzahl an aktiven Zentren spiegelt sich in dem guten Umsatz von CO wieder. Zu Beginn der Heizrampe adsorbieren CO und NO-Spezies an den aktiven Zentren; diese werden zu CO₂ und NO₂ umgesetzt. Bei ~120 °C wird nur noch CO umgesetzt, der Bedeckungsgrad für NO nimmt ab und der Umsatz an NO geht entsprechend zurück.

Der Anteil von CO und NO auf dem Katalysator nimmt zu Gunsten des Sauerstoffs mit steigender Temperatur ab (siehe Abbildung 5-71); ab 250 °C wird der Sauerstoff zu dominierenden Oberflächenspezies. Zu diesem Ergebnis kommen auch *Burch et al.* [74]. Bei Temperaturen um 150 °C erfolgt der Abbau des NO durch Oxidation zu NO₂, was ein Absinken der NO-Konzentration zur Folge hat.

Neben der Oxidation von NO ist auch eine Reduzierung des NO durch eine HC-SCR-Reaktionⁱ mit dem vorhandenen Propan denkbar (siehe Abbildung 2-26, Seite 29). Die Abnahme der Propan-Konzentration erfolgt zu Beginn der Heizrampe parallel zum NO-Verlauf, bei ungefähr 250 °C erreicht die NO-Konzentration ein Minimum. Bei dieser Temperatur reagiert Propan nach



dem HC-SCR-Mechanismus mit dem nun reichlich auf dem Träger vorhandenen Sauerstoff, damit wird die Reduktion von NO wieder zurückgedrängt und die NO-Konzentration steigt (siehe auch Abbildung 2-23, Seite 26).

Der weitere Anstieg der NO-Konzentration lässt sich mit dem NO/NO₂-Gleichgewicht erklären; bei hohen Temperaturen nimmt die Konzentration von NO₂ zu Gunsten von NO wieder ab.

Abbildung 5-72 zeigt den Konzentrationsverlauf der relevanten Komponenten CO, Propan und NO von mit zwei unterschiedlichen Vorläuferverbindungen (Pt-B und Pt-C) präparierten Katalysatoren auf Al₂O₃-1 mit 3 Gew.-% Platin. Deutlich zu sehen ist die Abnahme der NO-Konzentration mit beginnendem CO-Umsatz. Bei dem mit der schwefelhaltigen Vorläuferverbindung Pt-B (K72a) präparierten Katalysator findet der Beginn des CO-Umsatzes später, also bei höheren Temperaturen, statt.

Mit dem Erreichen des kompletten CO-Umsatzes steigt die NO-Konzentration wieder etwas an, nur um mit dem Beginn des Propan-Umsatzes wieder ein Plateau zu erreichen. Dieses Verhalten spricht wieder für eine Reduktion von NO durch CO bei niedrigen und eine HC-SCR-Reaktion bei höheren Temperaturen.

Auf eine HC-SCR-Reaktion deutet auch die in Abbildung 5-72 zu sehende Stufe im Propankonzentrationsverlauf bei ~110 s hin. Hier wird für einige Sekunden weniger Propan detektiert und gleichzeitig steigt die NO-Konzentration an.

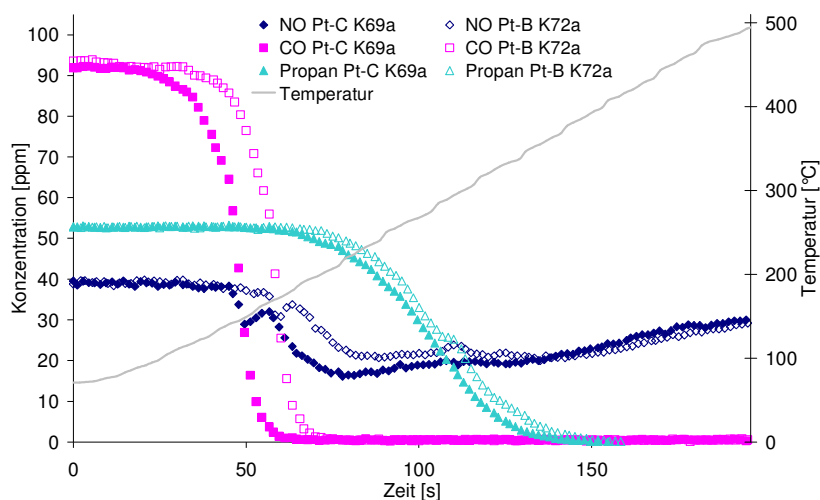


Abbildung 5-72 Verlauf der Konzentrationen von CO, Propan und NO des letzten Zyklus von 3Pt-C/Al₂O₃-1 (K69a) und 3Pt-B/Al₂O₃-1 (K72a); Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1.

Der Vergleich der Messungen stärkt auch den von Burch [74] vorgeschlagenen Mechanismus der HC-SCR mit Propan an der Oberfläche des Trägers. Wie aus anderen Untersuchungen bekannt ist, bildet Schwefel mit dem Träger Sulfate und vergiftet die Platinoberfläche. Somit stehen an der Katalysatoroberfläche weniger aktive Zentren für HC-SCR zur Verfügung (siehe Kapitel 5.2.1.1,

Diskussion der Einflüsse der verwendeten Vorläuferverbindungen). Diese beiden Effekte reduzieren die Zahl der Adsorptionsplätze und stören den oben genannten Spill-Over-Prozess.

Bei den mit dem Precursor Pt-B präparierten Katalysatoren auf TiO_2 lässt sich mit steigender Zyklenzahl eine Reduzierung des ersten Knickes im NO-Verlauf beobachten (Vergleiche Abbildung 5-73 mit Abbildung 5-74). Dieser Verlauf tritt auch bei Katalysatoren in der Zusammensetzung $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ auf; hier in Abbildung 5-74 an einem Katalysator mit 1,5 Gew.-% Platin aus Pt-A auf Al_2O_3 -1 gezeigt.

Katalysatoren mit dem Träger Al_2O_3 -4 zeigen einen etwas anderen NO-Verlauf. Auch hier ist wieder die Verkleinerung beziehungsweise das Verschwinden des ersten Knickes (siehe Abbildung 5-75) zu sehen. Abbildung 5-76 zeigt außerdem einen Zeit- und somit auch einen Temperaturversatz zwischen dem Einsetzen der Verringerung von CO und von NO. Interessant ist hier, dass das NO-Minimum erreicht wird, obwohl die Anfangskonzentration an Propan im Reaktionsgasgemisch noch vorhanden ist. Der Abbau von Propan scheint erst nach dem Erreichen des NO-Minimums zu beginnen. Dies spricht zunächst gegen einen HC-SCR-Mechanismus.

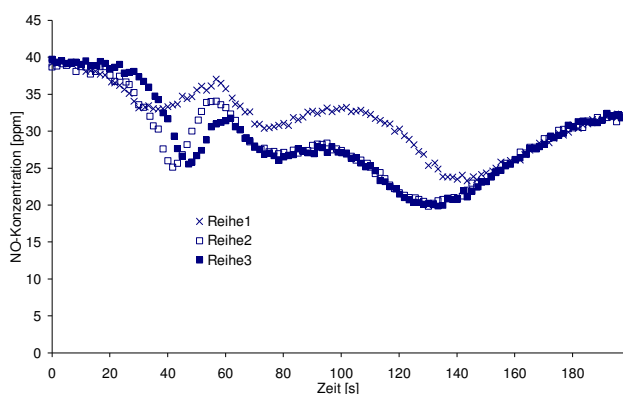


Abbildung 5-73 NO-Konzentration verschiedener Zyklen eines Katalysators mit 1,5 Gew.-% Pt-A auf TiO_2 -1 (V204); Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1.

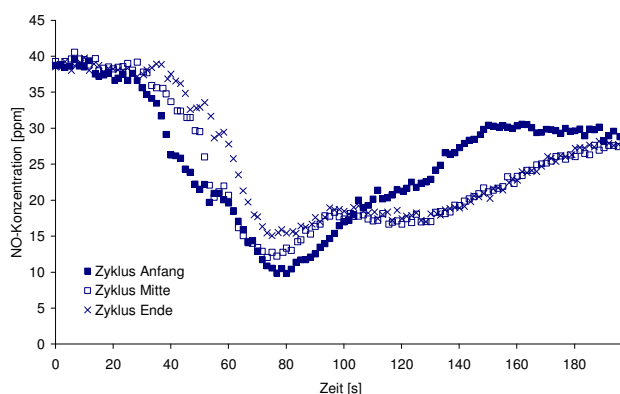


Abbildung 5-74 NO-Konzentration verschiedener Zyklen eines Katalysators mit 1,5 Gew.-% Pt-A auf Al_2O_3 -1 (V175); Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1.

Eine Erklärung könnte der von *Burch et al.* [74] postulierte Abbau von NO bei Anwesenheit von Propan liefern. Bei Temperaturen von $\geq 150^\circ\text{C}$ wird die Oxidation von NO zu NO_2 nach einem Eley-Rideal-Mechanismus bevorzugt (siehe Abbildung 2-26, Seite 29). Mit dem Beginn des Propan-Umsatzes konkurrieren NO und Propan also um die Plätze auf der Platinoberfläche und den auf dem Katalysator zur Verfügung stehenden Sauerstoff. Die Oxidation des Propans wird bevorzugt und der Anteil an NO im Feed steigt wieder.

Ergebnisse und Diskussion

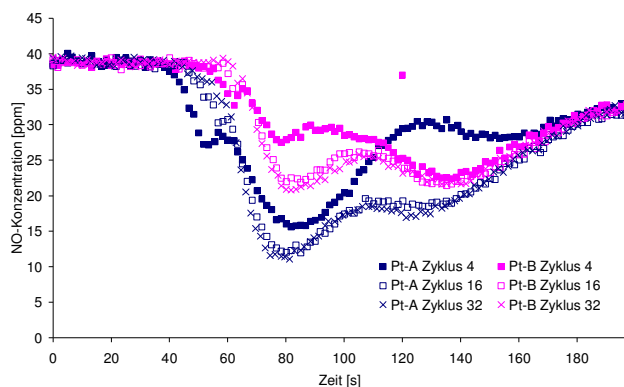


Abbildung 5-75 NO-Konzentrationsverläufe verschiedener Zyklen von mit Pt-A und Pt-B präparierten Katalysatoren auf Al₂O₃-4 (V213); Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1.

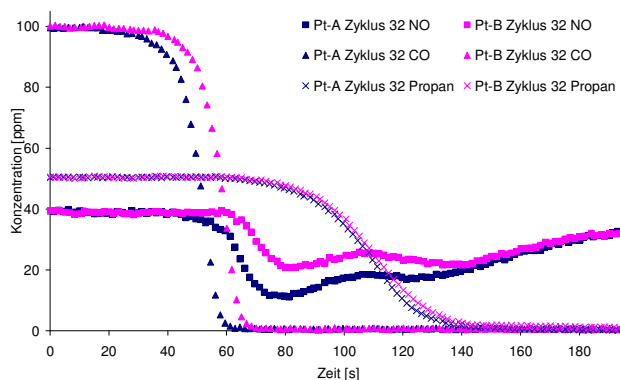


Abbildung 5-76 Konzentrationsverläufe des letzten Zyklus von mit Pt-A und Pt-B präparierten Katalysatoren auf Al₂O₃-4 (V213); Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1.

Über die genauen Gründe für die Gestalt des während der Experimente beobachteten Verlaufs der NO-Konzentrationen lässt sich keine sichere Aussage treffen. Durch die angewandte Messmethode, die auf eine schnelle und reproduzierbare Bestimmung von CO- und Propan-Light-Off-Kurven und NO-Umsätzen ausgelegt ist und die daraus resultierende Verdünnung des Reaktionsgases zur entsprechend schnellen Analyse des Produktstroms (siehe Kapitel 5.1.3) war es nicht möglich, den N₂O- und NO₂-Verlauf ebenfalls messtechnisch zu erfassen.

Anhand der oben vorgestellten Messergebnisse wird jedoch deutlich, dass aufgrund der schnellen und hochaufgelösten Messmethode und Analytik auch kleinste Konzentrationsänderungen des Reaktionsfeeds detektiert werden konnten. Diese äußerst sensible Detektierung kleinster Änderungen lässt trotz des Nichterfassens der NO₂- und N₂O-Konzentrationsverläufe Rückschlüsse auf die Vorgänge auf den untersuchten Katalysatoren zu.

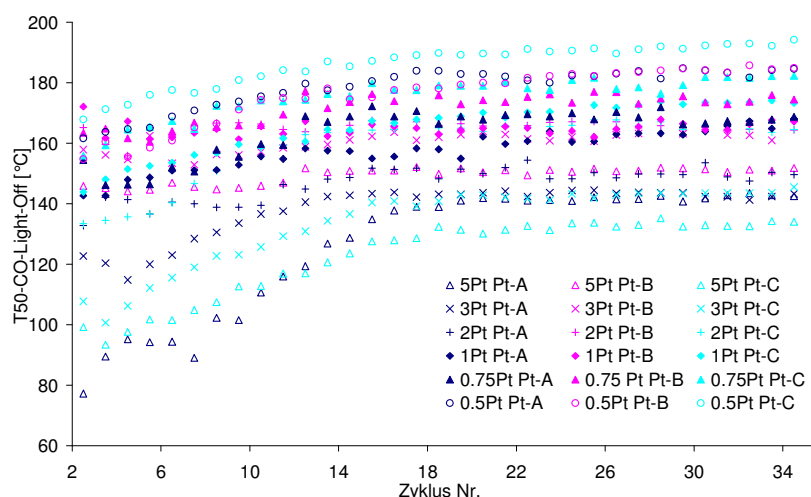


Abbildung 5-77 T₅₀-CO-LOTs von mit verschiedenen Vorläuferverbindungen präparierte Katalysatoren; für alle Katalysatoren gilt: Trägermaterial Al₂O₃-1, Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1.

Die in Abbildung 5-77 und Abbildung 5-78 dargestellten Resultate von Katalysatoren mit 0,5 bis 5 Gew.-% Platin und die Ergebnisse von Katalysatoren mit 1,5 und 2,5 Gew.-% Platin aus den Reproduzierbarkeitsmessungen zeigen, dass der Massenanteil an Platin für die untersuchten Beladungen von unter 2 bis 0,5 Gew.-% keinen großen Einfluss auf die CO- bzw. Propan-LOTs besitzt; die größten Unterschiede sind in den Bereichen zu Beginn der Heizrampe auszumachen. Hier zeigten die Katalysatoren mit 2,5 Gew.-% Platin schon bei der Starttemperatur von 70 °C, das heißt vor dem Beginn der eigentlichen Heizrampe, einen geringen Umsatz, die auf Pt-A und Pt-C basierenden Katalysatoren mit mehr als 2,5 Gew.-% zeigten in den ersten Zyklen eine CO-LOT von unter 100 °C. Es zeigte sich jedoch auch, dass ein sehr hoher Platingehalt von 5 Gew.-% nur in den ersten Zyklen einen nennenswerten Vorteil in den LOTs bringt. Nach rund 15 Zyklen stabilisierten sich auch die Katalysatoren mit Platingehalten ≥ 3 Gew.-% auf höhere LOTs.

Dieses Verhalten der Katalysatoren kann darauf zurückgeführt werden, daß bei niedrigen Temperaturen und unter sauerstoffreichen Bedingungen CO die dominierende Spezies auf der Platinoberfläche ist [150]. Dies erklärt auch die niedrigen CO-LOTs für die Katalysatoren mit Platingehalten ≥ 3 Gew.-%. Durch den hohen Anteil an Platin stehen dem CO mehr Adsorptionsplätze zur Verfügung; dadurch wird schon während der *Wartezeit* (zum Homogenisieren des Reaktionsfeeds) und somit vor Beginn der Heizrampe bei 70 °C dem Reaktionsfeed CO entzogen. Mit steigender Temperatur wird CO durch Sauerstoff von der Platinoberfläche verdrängt (siehe Abbildung 5-71).

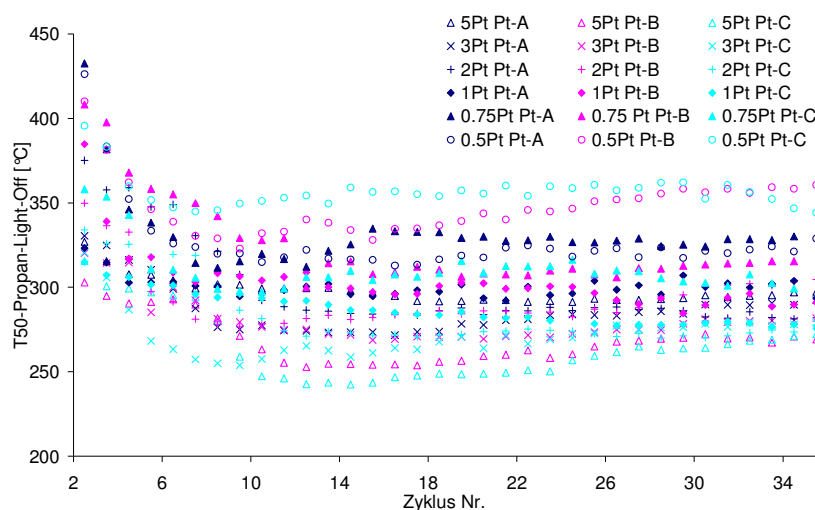


Abbildung 5-78 Propan-LOTs von mit verschiedenen Vorläuferverbindungen präparierte Katalysatoren; für alle Katalysatoren gilt: Trägermaterial Al_2O_3 -1, Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1.

Der im Feed vorhandene Schwefel ist für Platin ein bekanntes Katalysatorgift und sorgt im Gegensatz zum positiven Einfluss auf die Propan-LOT (siehe Kapitel 2.5, Seite 33) für eine Erhöhung der CO-LOT. Dieses Verhalten lässt sich mit den Ergebnissen der mit Pt-B

präparierten Katalysatoren korrelieren. Die mit Pt-B präparierten Katalysatoren sind schon nach der Präparation durch die Beschaffenheit der Vorläuferverbindung mit Schwefel belegt und zeigen von Anfang an stabile LOT's (siehe Abbildung 5-57 und Abbildung 5-58, Seite 125).

Eine weitere Möglichkeit der Erklärung findet sich im Falle des Propans in den Arbeiten von *Hubbard et al.* [126]. Diese untersuchten den Einfluss der Dispersion auf die spezifische Reaktionsrate bei einer Temperatur von 275 °C. So nimmt die Rate mit steigender Dispersion ab, jedoch wurde ein drastischer Abfall nur für Dispersionen von 0,1-0,4 beobachtet. Danach ist kaum noch eine Abhängigkeit zu erkennen. Es wäre daher denkbar, dass im vorliegenden Fall die beiden Dispersionen in einem Bereich von 0,4-1,0 liegen, denn dann würde die Propan-Aktivität kaum noch von der Dispersität abhängen.

5.2.1.3 Präparation

Der größte Teil der während der Arbeit präparierten Katalysatoren wurde durch „Incipient Wetness“ (zur Durchführung siehe Kapitel 4.1.1, Seite 62) hergestellt. Eine ähnlich schnelle Präparation ist durch Imprägnierung (zur Durchführung siehe Kapitel 4.1.1, Seite 63) möglich. Es wurden 2 Katalysatoren parallel präpariert, damit die Verweil-, Trocknungs- und Kalzinierungszeiten für beide Katalysatoren möglichst gleich sind, um so identische Katalysatoren zu erhalten. Da sich insbesondere gefällte Goldkatalysatoren durch hohe Aktivitäten aufgrund der durch die Präparation vorliegenden Goldnanopartikel auszeichnen, wurde versucht diese Präparationsmethode auf Platinkatalysatoren anzuwenden. Zur genauen Durchführung siehe Kapitel 4.1.1 auf Seite 63.

(a) Imprägnierung

Die Ergebnisse der mittels Imprägnierung (IMP) hergestellten Katalysatoren sind zusammen mit Ergebnissen von mittels „Incipient Wetness“ (IW) hergestellten Katalysatoren in Tabelle 5-30 aufgeführt.

Tabelle 5-30 Vergleich von mittels IW und IMP hergestellten Katalysatoren¹⁾.

Katalysator		K10a (IW)	K16a (IW)	K39a (IMP)	K39a (IMP)	K38a (IMP)	K38a (IMP)
LOT [°C]	CO	T10	110	118	96	111	110
		T50	154	154	154	162	154
		T90	172	169	174	177	172
	Propan	T10	211	226	245	244	223
		T50	278	307	311	303	281
		T90	333	376	377	359	332

(IW) = Methode „Incipient Wetness“, (IMP) = Methode „Imprägnierung“

1) Für alle Katalysatoren gilt: Vorläuferverbindung Pt-A, Träger Al₂O₃-1, 1,5 Gew.-% Pt

Alle Katalysatoren bestehen aus dem Träger Al_2O_3 -1, als Vorläuferverbindung wurde Pt-A verwendet. Anhand der Ergebnisse wird deutlich, dass eine Präparation durch Imprägnierung keinen Einfluss auf die LOTs besitzt, es werden die gleichen Aktivitäten erreicht.

(b) Fällung

Die Ergebnisse der durch Fällung hergestellten Katalysatoren sind in Tabelle 5-31 dargestellt. Im Vergleich mit den durch IW hergestellten Katalysatoren zeigen die gefällten Katalysatoren durchweg höhere LOTs für CO und Propan.

Tabelle 5-31 Vergleich der durch Fällung hergestellte Katalysatoren mit durch IW hergestellte Katalysatoren¹⁾.

Katalysator		„Incipient Wetness“					Fällung					
		K10a	K16a	K31a	K74a	K75a	K76a	K77a	K78a	K79a	K80a	
		Al ₂ O ₃ -1		TiO ₂	Al ₂ O ₃ -1		Al ₂ O ₃ -..		Al ₂ O ₃ -..		TiO ₂	
						..-4	..-3	..-8	..-9			
LOT [°C]	CO	T10	110	118	75	123	140	139	131	136	133	78
		T50	154	154	119	171	173	170	167	184	176	122
		T90	172	169	140	185	187	185	180	201	190	142
	Propan	T10	211	226	230	252	264	254	246	291	272	237
		T50	278	307	274	321	330	314	307	368	349	293
		T90	333	376	329	384	406	367	365	451	438	346

1) Für alle Katalysatoren gilt: Vorläuferverbindung Pt-A, 1,5 Gew.-% Pt

Die T_{50} -CO- und T_{50} -Propan-LOTs liegen im Durchschnitt 20 °C höher, Vergleichsdaten für die Al_2O_3 -8/9-Träger sind aus Gründen der Übersichtlichkeit in Tabelle 5-28 auf Seite 125 zu finden. In den folgenden Abbildungen sind die Konzentrationsverläufe der durch „Incipient Wetness“ und der mittels Fällung hergestellter Katalysatoren zum Vergleich beispielhaft in Grafiken zusammengefasst.

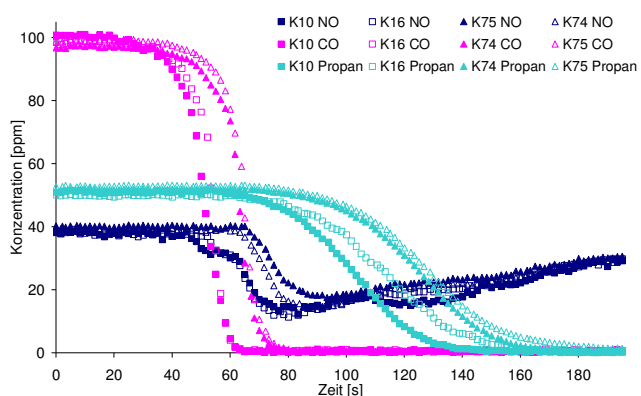


Abbildung 5-79 Konzentrationsverläufe von gefällten (K74/75) und mit IW (K10/16) präparierten Katalysatoren auf Al_2O_3 -1; für alle Katalysatoren gilt: 1,5 Gew.-% Platin aus Pt-A; Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1.

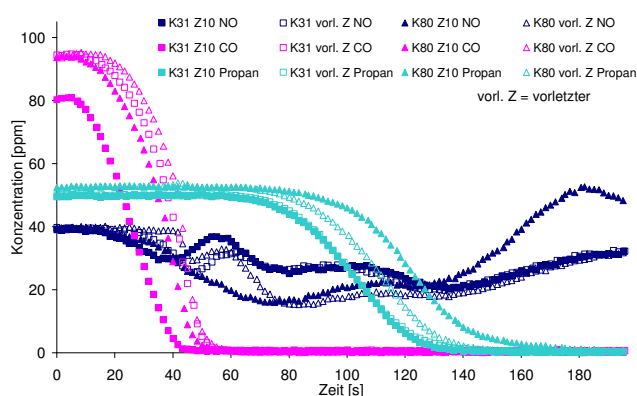


Abbildung 5-80 Konzentrationsverläufe von gefällten (K80) und mit IW (K31) präparierten Katalysatoren auf TiO_2 -1; für alle Katalysatoren gilt: 1,5 Gew.-% Platin aus Pt-A; Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1.

Die Verwendung von BaOH als Fällungsmittel hatte keinen positiven Einfluss auf den NO-Konzentrationsverlauf. Es wurde bei allen Katalysatoren im gesamten Verlauf der Messungen im Vergleich mit den durch „Incipient Wetness“ hergestellten Katalysatoren mehr NO am Ausgang detektiert.

5.2.1.4 Nachbehandlung

Ein wichtiger Schritt bei der Herstellung von Katalysatoren ist die Nachbehandlung im Anschluss an die Präparation. Einen großen Einfluss spielt hier die Kalzinierung, bei der die Vorläuferverbindung zersetzt und der aktive Katalysator gebildet wird (siehe auch Kapitel Katalysatorpräparation, ab Seite 65).

(a) Reproduzierbarkeit der Messungen beim Einsatz frischer und kalzinierter Katalysatoren

Zur weiteren Erhöhung des Probendurchsatzes wurde untersucht, ob es mit möglich ist, frisch präparierte Katalysatoren ohne vorherige Kalzinierung zu untersuchen.

Die hierbei erhaltenen Ergebnisse sind exemplarisch für den Katalysator 2,5Pt-A/Al₂O₃-1 (K009) in Tabelle 5-32 zusammenfassend dargestellt. Das Messen mit frisch präparierter Katalysatoren ist zwar prinzipiell möglich, die CO-LOTs sind im Vergleich zu den in der 5- bzw. 16-fach-Anlage kalzinieren Katalysatoren gleich, die Propan-LOTs zeigen aber geringe Unterschiede.

Tabelle 5-32 CO- und Propan-LOTs des Katalysators 2,5Pt-A/Al₂O₃-1 (K009) in Abhängigkeit der Kalzinierungsbedingungen.

Zustand ¹⁾	LOTs CO [°C]			LOTs Propan [°C]		
	T10	T50	T90	T10	T50	T90
Aus 16-fach Kalz.-Einrichtung	89	148	165	236	291	347
Aus 5-fach Kalz.-Einrichtung	88	141	156	232	284	337
Frisch	84	146	161	248	308	376

¹⁾ 16-fach und 5-fach: Kalziniert in den entsprechenden Einrichtungen mit 20.000 VVh⁻¹ Luftfluss, 4 h auf 550 °C, 4 h halten; Frisch bezeichnet den unkalzinierten, nach der Imprägnierung nur bei 100 °C getrockneten Katalysator

Die Zersetzungsprodukte der Vorläuferverbindungen setzen sich jedoch auf den Spiegeln der FT-IR-Messzelle ab und machen so aufgrund der Verringerung des Signals eine Reinigung der Zelle nach jeder Messung notwendig. Die Kalzinierungstemperatur wurde deshalb für alle präparierten Katalysatoren auf 550 °C festgelegt.

(b) Kalzinierungstemperatur

Zur Ermittlung der standardmäßig anzuwendenden Kalzinierungsbedingungen wurden Proben der Katalysatorcharge K008 (2,5Pt-A/Al₂O₃-1) unterschiedlichen Kalzinierungsbedingungen unterworfen. Außer den in Kapitel 4.1 angesprochenen Standardbedingungen fand eine

Kalzinierung der Proben mit doppelter Haltezeit, doppelter Heizrampe und erhöhter Endtemperatur statt.

Zum direkten Vergleich und sofortigen Erkennen etwaiger Unterschiede wurde immer ein unter Standardbedingungen kalzinierter Katalysator mit untersucht; die Ergebnisse sind in Tabelle 5-33 zusammengefasst.

Es wird deutlich, dass nur die Erhöhung der Endtemperatur und nicht die Änderung in den Heizrampen zu Aktivitätseinbrüchen bei den LOTs führt. Für den hier untersuchten Katalysator K008 zeigen sich Aktivitätsverluste für die T_{50} -CO-LOT von bis zu 40 °C und für die T_{50} -Propan-LOT von bis zu 60 °C.

Tabelle 5-33 CO- und Propan-LOTs 2,5Pt-A/Al₂O₃-1 (K008) in Abhängigkeit der Kalzinierungsbedingungen¹⁾.

Kalzinierungsbedingungen ¹⁾	LOTs CO [°C]			LOTs Propan [°C]		
	T10	T50	T90	T10	T50	T90
6 °C/min auf 550 °C, 3h halten	112	149	163	228	301	361
12 °C/min auf 550 °C, 3h halten	107	145	161	218	289	347
6 °C/min auf 550 °C, 6h halten	106	146	161	216	290	346
6 °C/min auf 700 °C, 3h halten	157	186	200	251	324	404

¹⁾ Kalziniert in der 5-fach Kalzinierungseinrichtung; Luftfluss 20.000 VVh⁻¹

Die hier gemessenen Ergebnisse zeigen Aktivitätsverluste wie sie auch bei den Messungen mit gealterten Katalysatoren mit verschiedenen Gewichtsanteilen an Platin auftreten. Für eine Interpretation der hier erhaltenen Ergebnisse wird auf den unten folgenden Abschnitt „Altern“ ab Seite 145 verwiesen.

Die hier auftretenden Unterschiede in den LOTs der mit unterschiedlichen Heizrampen kalzinieren Katalysatoren von ~5 °C sind zu gering, um den Heizrampen einen Einfluss auf die ermittelten Light-Off-Temperaturen zuzusprechen.

(c) Kalzinierungsbedingungen

Zum Vergleich der Ergebnisse mit den Arbeiten von *Schmal et al.* [189] wurde in einem zusätzlichen Versuch der Einfluss des Luftflusses während der Kalzinierung auf die katalytische Aktivität getestet. Zu diesem Zweck wurde der entsprechende Katalysator in einem Muffelofen im Technikum kalzinieren. Um direkt den Einfluss des Luftstromes zu testen, wurden die Versuche in Bezug auf Aufheizrampe und Haltezeit unter gleichen Bedingungen wie im Muffelofen im Formierofen simuliert. Für diese Untersuchungen wurden ausschließlich Katalysatoren der Katalysatorcharge K009 verwendet; die Ergebnisse sind in Tabelle 5-34 zusammengefasst.

Es lässt sich bis hier Zusammenfassen, dass nur die Endtemperatur der Kalzinierung einen Einfluss auf die Aktivität besitzt.

Tabelle 5-34 CO- und Propan-LOTs in Abhängigkeit des Luftflusses.

Kalzinierungsbedingungen ¹⁾	LOTs CO [°C]			LOTs Propan [°C]		
	T10	T50	T90	T10	T50	T90
Standardbedingungen	100	145	161	219	283	338
Muffelofen	102	145	161	216	284	341
Simulation Muffelofen in 16-fach	102	149	166	221	281	341

Standardbedingungen: in 16-fach Kalzinierungseinrichtung, Luftfluss ~20.000 VVh⁻¹; Muffelofen: ohne Luftfluss; Simulation: in 16-fach Kalzinierungseinrichtung, ohne Luft; für alle Kalzinierungen: 6 °C/min auf 550 °C, 3 h halten

Die Erhöhung der Kalzinierungstemperatur auf 700 °C führte zu einem starken Aktivitätsverlust der Katalysatoren, der sich einer starken Erhöhung der CO- und Propan-LOTs widerspiegelt. Die Temperaturrampen und ein ständiger Luftfluss scheinen keinen Einfluss auf die Aktivität auszuüben.

(d) Variation der Abfolge von Kalzinierung und Alterung

Zur weiteren Erhöhung des Probendurchsatzes wurde untersucht ob es möglich ist, direkt frisch präparierte Katalysatoren ohne vorherige Kalzinierung zu Altern.

Tabelle 5-35 Variation der Abfolge von Kalzinierung und Alterung.

Probe	Nachbehandlungs- abfolge	LOT CO [°C]			LOT Propan [°C]		
		T10	T50	T90	T10	T50	T90
1,5Pt-C/Al₂O₃-1 (K0011)	frisch-gealtert	143	187	207	249	290	344
	kalz.-gealtert	161	202	221	256	297	346
1,5Pt-B/Al₂O₃-1 (K0012)	frisch-gealtert	141	207	234	264	304	351
	kalz.-gealtert	177	211	229	265	312	361

Tabelle 5-35 zeigt exemplarisch Ergebnisse dieser Messungen mit den Katalysatoren K0011 (1,5Pt-C/Al₂O₃-1) und K0012 (1,5Pt-B/Al₂O₃-1). Anhand der Messungen wurde klar, dass vor einer Alterung eine Kalzinierung durchgeführt werden sollte und dass sich die Ergebnisse insbesondere für die CO-LOTs von K0011 klar voneinander unterscheiden. Die CO-LOTs liegen deutlich außerhalb der während der Überprüfung der Reproduzierbarkeit des Reaktorsystems ermittelten Schwankungen von ± 5 °C (siehe Kapitel 5.1.11).

5.2.1.5 Altern

In der oben vorgestellten Einrichtung zur Alterung von bis zu 16 Proben (siehe Kapitel 4.1.3) wurden mehrere der in Kapitel 5.2.1.2 (ab Seite 133) untersuchten Katalysatoren für 100 h bei 700 °C im Luftstrom mit 10 % Wasser gealtert und anschließend im Messstand unter Standardbedingungen auf ihre Aktivität überprüft. Der Übersichtlichkeit halber werden nicht alle Ergebnisse, sondern nur die für die Interpretation relevanten, in Tabelle 5-36 (Seite 146) präsentiert.

Alle gealterten Katalysatoren wiesen für die Umsetzung von CO und NO starke Aktivitätsverluste auf. Die Aktivitätsverluste für NO betrugen bei den Katalysatoren mit 0,5 Gew.-% Platin für alle Katalysatoren mehr als 60 % (61-63 %), für die Katalysatoren mit 1 Gew.-% Platin waren die

Aktivitätsverluste minimal geringer (40-60 %). Mit einem steigenden Anteil an Platin sinkt auch der Aktivitätsverlust in Bezug auf NO auf maximal 30 % (15-30 %) für die Katalysatoren mit 3 Gew.-% Platin.

Tabelle 5-36 Ergebnisse von kalzinierten und kalzinierten/gealterten Katalysatoren mit unterschiedlichen Platin- Massenanteilen und Vorläuferverbindungen.

LOTs [°C] von	Gew.-% Pt auf Al ₂ O ₃ -1																		P ¹⁾
	0,5			0,5 gealtert			1			1 gealtert			3			3 gealtert			
	T10	T50	T90	T10	T50	T90	T10	T50	T90	T10	T50	T90	T10	T50	T90	T10	T50	T90	
CO	138	183	198	211	233	250	110	165	181	176	213	231	73	143	160	136	169	187	A
Propan	270	322	381	308	359	-)	245	300	352	253	287	333	235	288	342	238	282	331	
CO	104	184	207	216	240	258	113	166	182	191	220	235	99	163	175	161	187	201	B
Propan	290	357	-)	315	362	-)	234	291	343	262	297	346	226	280	335	240	283	337	
CO	121	192	212	200	227	245	105	173	191	196	213	233	86	144	157	147	174	189	C
Propan	290	355	-)	308	351	-)	219	278	334	256	288	332	221	277	329	228	270	318	
NO- Umsatz ²⁾		27			10			37			22			33			23		A
		16			6			34			13			31			26		B
		24			9			37			17			34			27		C
	0,5			0,5 gealtert			1			1 gealtert			3			3 gealtert			

¹⁾ Vorläuferverbindung, A = Pt-A; B = Pt-B, C = Pt-C, ²⁾NO-Umsatz über die gesamte Heizrampe; ³⁾ bis 500°C kein Umsatz in dieser Größe

Mit Pt-B präparierte Katalysatoren zeigen im kalzinierten und im kalzinierten/gealterten Zustand unabhängig vom Gehalt an Platin die niedrigstens Umsätze an NO, wobei sich die Werte für alle gealterten Katalysatoren einander nähern. Somit zeigen, wie in Abbildung 5-81 (Seite 146) zu sehen ist, die mit unterschiedlichen Vorläuferverbindungen präparierte Katalysatoren mit gleichem Platin-Gehalt nach der Alterung fast identische NO-Umsätze.

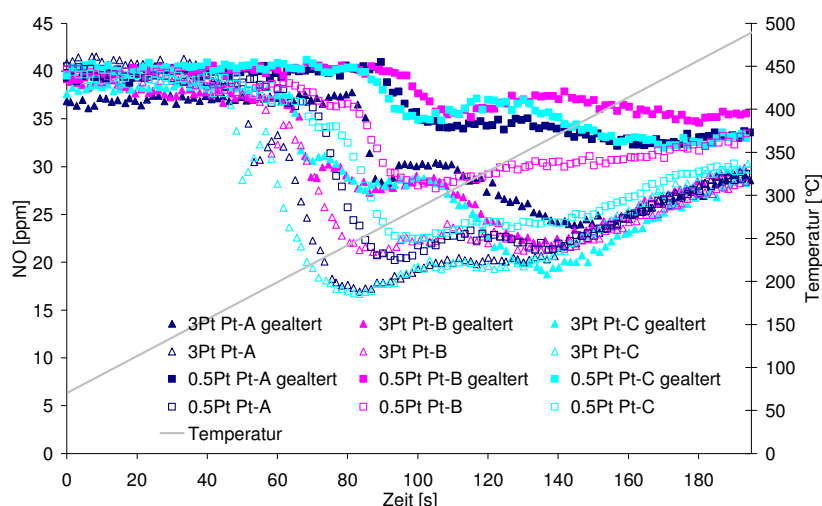


Abbildung 5-81 Verlauf der NO-Konzentration von mit Pt-A, Pt-B und Pt-C präparierten kalzinierten (Δ, □) und kalzinierten/gealterten (▲, ■) Katalysatoren mit 0,5 (■) und 3 (▲) Gew.-% Platin; für alle Katalysatoren gilt: Träger Al₂O₃-1; Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1.

Für die T₅₀- und T₉₀-LOTs von CO ergibt sich ein ähnliches Bild. Für die Katalysatoren mit ≤ 1 Gew.-% Platin ergeben sich bis zu 32 % höhere LOTs für gealterte Katalysatoren, für die

Katalysatoren mit mehr als 1 Gew.-% Platin beträgt der Unterschied bis zu 21 %. Für die T_{10} -LOTs sind die Unterschiede deutlich größer, hier findet für einen Großteil der gefundenen LOTs fast eine Verdopplung statt. Aufgrund der Auswertung ist die so bestimmte LOT für 10 % jedoch stark fehlerbehaftet, da für die automatisierte Auswertung von einem linearen Konzentrationsverlauf an CO ausgegangen wird (vergleiche Kapitel 5.1.10, ab Seite 107), der aber nicht immer gegeben ist (siehe auch Abbildung 5-86 bis Abbildung 5-89, ab Seite 149).

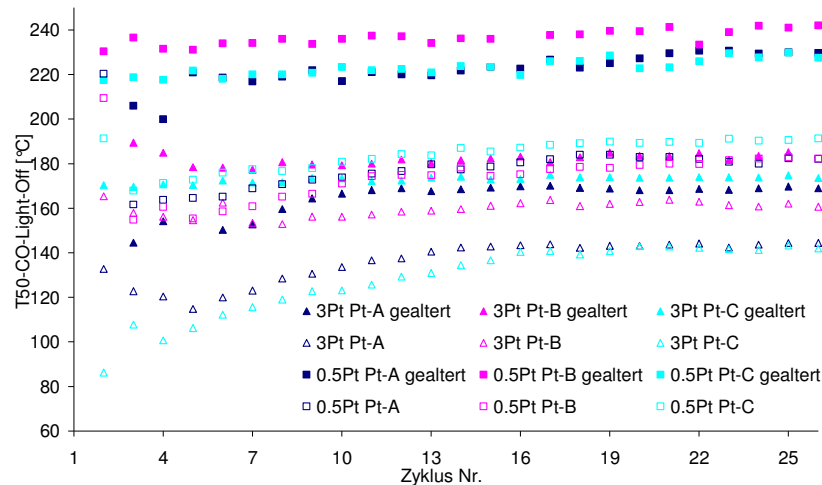


Abbildung 5-82 Verlauf der T_{50} -CO-LOTs der mit **Pt-A**, **Pt-B** und **Pt-C** präparierten kalzinierten (Δ , \square) und kalzinierten/gealterten (\blacktriangle , \blacksquare) Katalysatoren mit 0,5 (\blacksquare) und 3 (\blacktriangle) Gew.-% Platin; für alle Katalysatoren gilt: Träger Al_2O_3 -1; Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1.

Der Verlauf der CO-Konzentration legt aber auf jeden Fall eine starke Reduzierung der Aktivität beziehungsweise der Zündtemperatur für die gealterten Katalysatoren nahe.

Die kalzinierten/gealterten Katalysatoren weisen insbesondere bei CO-LOTs ein weniger ausgeprägtes Einfahrverhalten als die kalzinierten Katalysatoren auf. Dies deutet darauf hin, dass bei der Reaktion nicht nur durch Alterung induzierte Effekte wie Verlust der BET-Oberfläche und Dispersion des Platins, sondern auch der im Reaktionsfeed vorhandene Schwefel eine Rolle spielen. Dies wird insbesondere in der Entwicklung der T_{50} -CO-LOTs mit steigender Zyklenzahl deutlich (Abbildung 5-82, Seite 147).

Die mit den Vorläuferverbindungen Pt-A und Pt-C präparierten Katalysatoren mit mehr als 1 Gew.-% Platin zeigten auch nach der Alterung ein signifikantes Einfahrverhalten. Erst nach ~ 10 Zyklen werden konstante T_{50} -CO-LOTs erreicht, für Plattingehalte unter 1 Gew.-% erreichen alle Katalysatoren sofort ihre minimal mögliche LOT.

Abbildung 5-83 zeigt die ermittelten T_{50} -Propan-LOTs. Die T_{10} - und T_{50} -Propan-LOTs aller Katalysatoren unterscheiden sich im Rahmen der Messgenauigkeit nach über 25 Zyklen nicht mehr stark voneinander (siehe Tabelle 5-36, Seite 146). Auffällig ist jedoch, dass für die ersten 10 bis 15 Zyklen für die mit Pt-A und Pt-B präparierten, kalzinierten/gealterten Katalysatoren keine

T_{50} -Propan-LOTs gefunden und konstante T_{50} -Propan-LOTs erst nach über 20 Zyklen erreicht werden (siehe Abbildung 5-83).

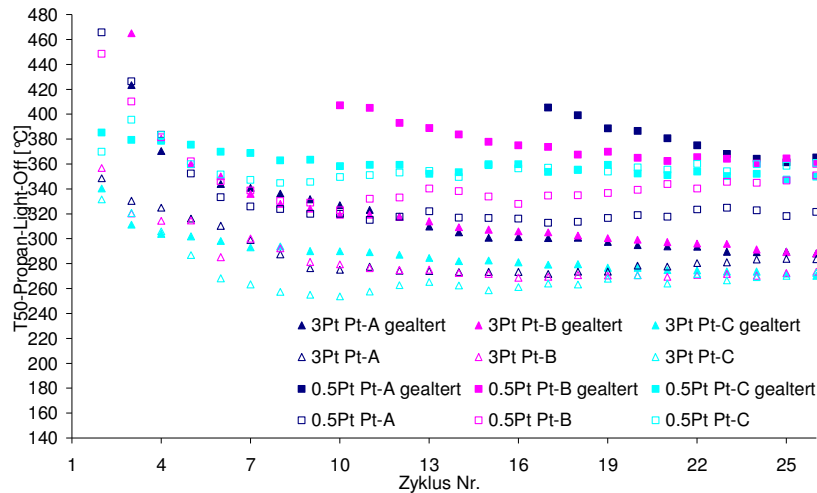


Abbildung 5-83 Verlauf der T_{50} -Propan-LOTs von mit Pt-A, Pt-B und Pt-C präparierten kalzinierten (Δ , \square) und kalzinierten/gealterten (\blacktriangle , \blacksquare) Katalysatoren mit 0,5 (\blacksquare , \square) und 3 (\blacktriangle , \triangle) Gew.-% Platin; für alle Katalysatoren gilt: Träger Al_2O_3 -1; Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1.

Abbildung 5-84 zeigt den Verlauf der Propan-Konzentration für verschiedene Zyklen über den gesamten Messverlauf eines kalzinierten und eines kalzinierten/gealterten Katalysators auf Basis von Pt-B auf Al_2O_3 -1. Es ist deutlich zu sehen, dass der gealterte Katalysator bis zum Zyklus Nr. 9 keine 50 % Umsatz an Propan bis zum Erreichen des Endes der Heizrampe erreicht. Mit steigender Zyklenzahl steigt der Umsatz an Propan und somit sinkt auch die T_{50} -Propan-LOT für den kalzinierten/gealterten Katalysator.

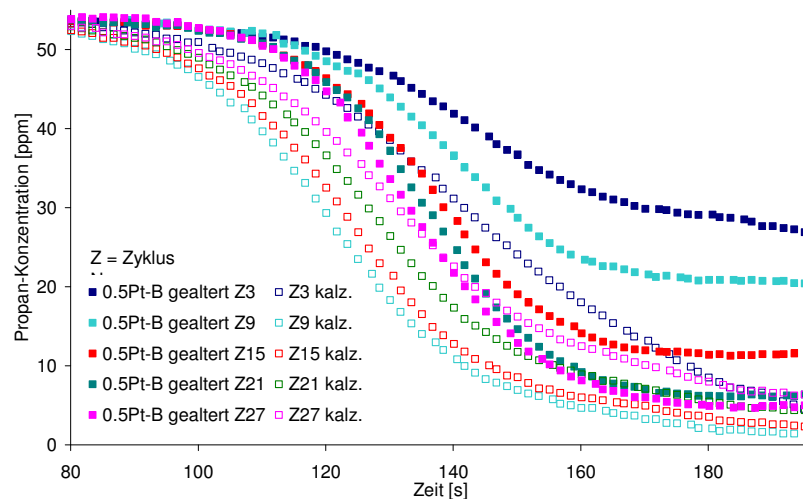


Abbildung 5-84 Verlauf der Propan-Konzentration eines kalzinierten (\square) und eines kalzinierten/gealterten (\blacksquare) Katalysators mit 0,5 Gew.-% Platin aus Pt-B auf Al_2O_3 -1 für verschiedene Zyklen; Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1.

Für den kalzinierten Katalysator ergibt sich das gegenteilige Bild. Hier nimmt der Umsatz an Propan mit steigender Zyklenzahl ab, die T_{50} -Propan-LOT nimmt somit leicht zu. Beide

Katalysatoren nähern sich mit steigender Zyklenzahl einem gemeinsamen Verlauf (siehe Zyklus 27 in Abbildung 5-84 für beide Katalysatoren) an.

Der in Abbildung 5-84 dargestellte Verlauf für einen 0,5 Gew.-% Katalysator lässt sich auf einen Katalysator mit 3 Gew.-% Platin (siehe Abbildung 5-85), aber auch auf die anderen in Tabelle 5-36 (Seite 146) aufgeführten Katalysatoren übertragen.

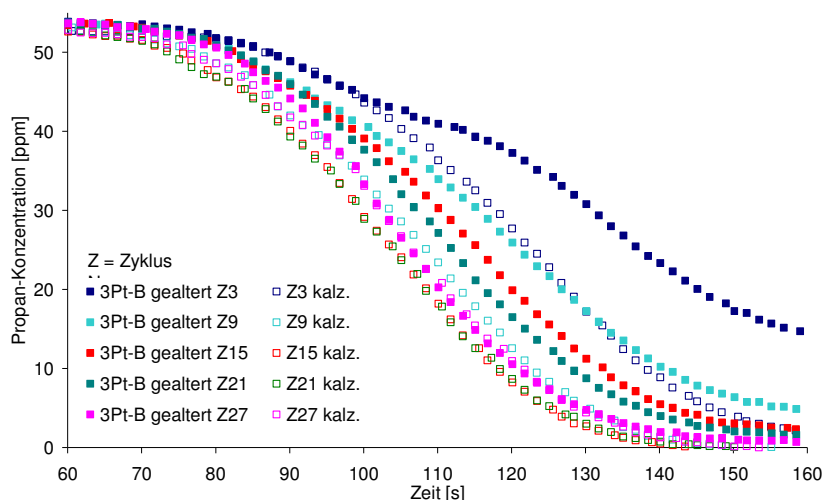


Abbildung 5-85 Verlauf der Propan-Konzentration eines kalzinierten (□) und eines kalzinierten/gealterten (■) Katalysators mit 3 Gew.-% Platin aus Pt-B auf Al_2O_3 -1 für verschiedene Zyklen; Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1.

Die unten aufgeführten Ergebnisse in Abbildung 5-86 bis Abbildung 5-89 verdeutlichen noch einmal die Unterschiede in den Konzentrationsverläufen von kalzinierten und kalzinierten/gealterten Katalysatoren mit 0,5 und 3 Gew.-% Platin aus Pt-A und Pt-B auf Al_2O_3 -1.

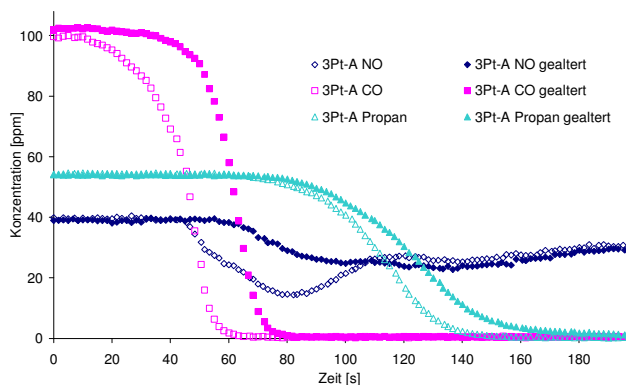


Abbildung 5-86 Vergleich der Konzentrationsverläufe eines kalzinierten (□) und kalzinierten/gealterten (■) Katalysators mit 3 Gew.-% Platin aus Pt-A auf Al_2O_3 -1; Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1.

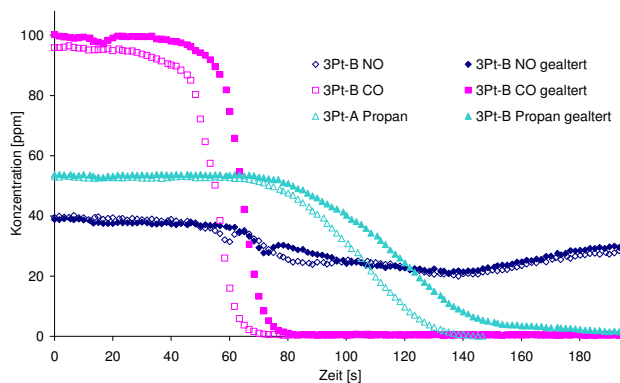


Abbildung 5-87 Vergleich der Konzentrationsverläufe eines kalzinierten (□) und kalzinierten/gealterten (■) Katalysators mit 3 Gew.-% Platin aus Pt-B auf Al_2O_3 -1; Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1.

In allen Verläufen ist der deutliche Aktivitätsverlust beim Umsatz aller Komponenten erkennbar. Es wird auch deutlich, dass sowohl die Aktivitätsverluste bei der Verwendung von Pt-B als

Vorläuferverbindung allgemein geringer ausfallen, als auch dass mit kleiner werdender Platinbelegung die Aktivität der Katalysatoren überproportional zurückgeht.

Die hier aufgeführten Ergebnisse zeigen Erhöhungen in den LOTs für CO von bis zu 60 °C, für die LOTs von Propan werden nach rund 30 Zyklen nur geringe Unterschiede festgestellt. Es bleibt jedoch anzumerken, dass T_{50} -LOTs der gealterten Katalysatoren für Propan während der ersten Messungen nicht zu ermitteln sind (siehe Abbildung 5-84, Seite 148), sich langsam den LOTs der nur kalzinierten Katalysatoren annähern, um dann zum Ende der Messungen kaum noch voneinander unterscheidbar zu sein.

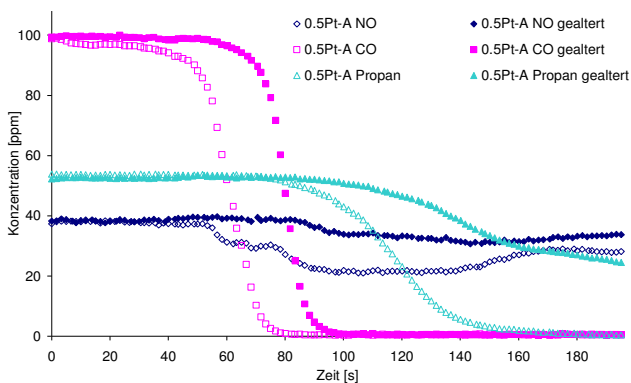


Abbildung 5-88 Vergleich der Konzentrationsverläufe eines kalzinierten (□) und kalzinierten/gealterten (■) Katalysators mit 0,5 Gew.-% Platin aus Pt-A auf Al_2O_3 -1; Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1.

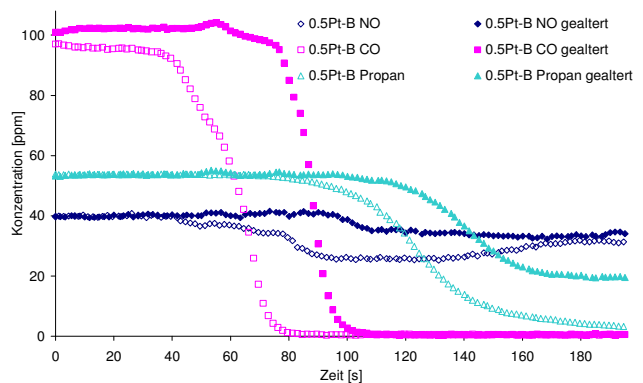


Abbildung 5-89 Vergleich der Konzentrationsverläufe eines kalzinierten (□) und kalzinierten/gealterten (■) Katalysators mit 0,5 Gew.-% Platin aus Pt-B auf Al_2O_3 -1; Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1.

Die hier aufgetretenen Tendenzen zeigen sich auch in den oben genannten Kalzinierungsbedingungen. Die auf 700 °C erhöhte Kalzinierungstemperatur ergab dort bis zu 40 °C höhere T_{50} -CO-LOTs. Dieses Verhalten lässt sich unter anderem auf die Sinterung von Metall und Trägeroxid zurückführen. Durch das Sintern des Platins verringert sich die dessen Dispersität. Somit steigt die Partikelgröße und die Zahl der Aktivzentren geht zurück.

Durch Sintern des Trägers (in diesem Fall $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) findet eine Zerstörung der Porenstruktur statt, Dadurch können Aktivzentren in den sich schließenden Poren der Reaktion mit dem Abgasfeed entzogen werden und die Aktivität wird negativ beeinflusst (siehe unter anderem Kapitel 2.6.2).

Eine weitere Erklärung wäre eine Deaktivierung der Pt/ Al_2O_3 -Katalysatoren durch starke Metall-Träger-Wechselwirkungen. Solche Effekte sind für Rh/ Al_2O_3 -Katalysatoren festgestellt worden [273]. Dort konnte zudem beobachtet werden, dass die Aktivität durch diesen Effekt mit steigender Kalzinierungstemperatur stark verringert wurde. Die dort angesprochenen Trends treffen auch auf die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Katalysatoren mit unterschiedlichen Platin-Gehalten (0,75, 1,5, 3 und 5 Gew.-%) zu.

5.2.2 Goldkatalysatoren

Wie aus der Literatur bekannt, eignen sich Goldkatalysatoren besonders für die Tieftemperaturoxidation von CO [104, 105]. Bei Versuchen im Labormaßstab wurde der Umsatz von CO bei Temperaturen unterhalb von 0 °C [274], bei -66 °C [104] und bei -77 °C [275]) beobachtet. Die sehr guten Ergebnisse aus den oben genannten Arbeiten legten nahe, die Aktivität von Goldkatalysatoren unter extremeren Bedingungen, d. h. Temperaturen bis 500 °C und Verwendung eines Multikomponentenfeeds mit Wasser und SO₂, zu überprüfen.

Im Rahmen einer Diplomarbeit [276] lagen Ergebnisse aus der CO-Oxidation mit einem 48-fach-Parallereaktor vor. Im Unterschied zu dem in dieser Arbeit vorgestellten Reaktorsystem konnten mit dem 48-fach-Parallelreaktor weder Heizrampen, noch ein Multikomponentenfeed verwendet werden (vgl. Tabelle 5-37).

Tabelle 5-37 Vergleich Versuchsbedingungen „5-fach“- und „48-fach“-Reaktorsystem.

Versuchsparameter	Reaktorsystem	
	„5-fach“ ¹⁾	„48-fach“ ²⁾
VVh ⁻¹	150.000	20.000
CO-Konzentration	1000 ppm	1%
Wassergehalt im Feed	10%	-/-
Temperaturen [°C]	70 - 500	50, 75, 100, 150, 200
Heizrampe	143 K/min	Nicht möglich
Katalysatormenge	70 mg	~ 80 mg

1) Diese Arbeit; 2) Diplomarbeit Margarete Klimczak, TU Darmstadt 2005 [276]

Die Präparation der Katalysatoren erfolgte durch die in Kapitel 4.1.2 (ab Seite 65) vorgestellten Methoden. Alle Goldkatalysatoren wurden vor den Messungen für 4 Stunden bei 300 °C im Luftstrom kalziniert [276]. Die Messbedingungen zur Überprüfung der Aktivität der Goldkatalysatoren entsprachen, soweit nicht anders vermerkt, denjenigen, die in Kapitel 5.1.1 (ab Seite 73) festgelegt wurden.

Eine erste Messung zur Überprüfung, ob überhaupt signifikante CO-LOTs gefunden werden können, fand ohne die Zudosierung von Wasser statt. Nach der ersten Auswertung wurde klar, dass die Goldkatalysatoren aktiver waren als gedacht und alle Messungen wurden unter Zugabe von Wasser zum Feed durchgeführt (siehe auch Tabelle 5-37).

Anders als erwartet zeigten fast alle Goldkatalysatoren sehr niedrige T₅₀-CO-Light-Off-Temperaturen; von den insgesamt 15 untersuchten Goldkatalysatoren lagen nur bei zwei Proben die T₅₀-CO-LOTs bei über 300 °C. Auch nach über 30 Zyklen war ein Großteil der Katalysatoren noch aktiv. Der Propan-Umsatz aller Gold-Katalysatoren bewegt sich jedoch wie der NO-Umsatz im innerhalb der verwendeten Analytik nicht messbaren Bereich.

Die Katalysatoren, die im 48-fach-Parallelreaktor bei 50 °C 100 % CO-Umsatz zeigten, erreichten auch im 5-fach Reaktorsystem die niedrigstens T₅₀-CO-LOTs. Nach über 30 Zyklen zeigte der

undotierte Au1/TiO₂-P25-GS2-Katalysator noch eine deutliche Desaktivierung. Die mit 1 und 2 Gew.-% Indium dotierten Katalysatoren (Au1In1/TiO₂-P25-GS2 und Au1In2/TiO₂-P25-GS2) lieferten zwar etwas schlechtere CO-LOTs, jedoch war über die Messzeit keine Desaktivierung feststellbar (siehe Abbildung 5-90).

Tabelle 5-38 Übersicht der Ergebnisse der CO-Oxidation im Reaktorsystem dieser Arbeit („5-fach“) und dem 48-fach-Parallelreaktor („48-fach“).

Katalysatortyp ¹⁾	Code ²⁾	„5-fach“ T _{50-CO} [°C] ³⁾	T [°C] ⁴⁾	„48-fach“ Umsatz CO [%] ⁴⁾
Au0,5/TiO ₂ -P25-GS2-5-W2	M117	258	50	60
Au1/TiO ₂ -A-GS2	M19	222	18	78
Au1/TiO ₂ -P25-GS2-5	M62	155	50	100
Au1/TiO ₂ -P25-GS2-5	M62 frisch	145	50	100
Au2/TiO ₂ -P25-GS2-5-W2	M118	311	150	59
Au1In1/TiO ₂ -P25-GS2-5	M62 + 1In	242	50	92
Au1In2/TiO ₂ -P25-GS2-5	M62 + 2In	235	50	92
Au1In2/TiO ₂ -P25-GS2-Imp	M159	226	50	92
Au1Ni2/TiO ₂ -P25-GS2-Imp	M150	252	50	92
Au0,5/(Fe/Ti-P25=1/2)Ox-DPU2-5	M96	325	50	51
Au1/(Fe/Ti-P25=1/2)Ox-DPU2-5	M94	250	50	60
Au2/(Fe/Ti-P25=1/2)Ox-DPU2-5	M97	187	50	99
Au2/(Fe/Ti-P25=1/2)Ox-DPU2-5	M97 frisch	141	50	99
Au2/(Ce/Ti-P25=1/1)Ox-DPU2-5	M90	284	75	68
Au1/MnO ₂ -P-DPU2	M92	279	100	84

1) Metallkomponente und Gewichtsprozent der Metallkomponente / Träger -Präparationsmethode mit dem pH-Wert der Lösung zu Beginn der Synthese –Menge | 2) „Code“ entspricht der Bezeichnung aus [276] | 3) T_{50-CO}-LOT aus 5-fach Parallel-Reaktorsystem, Feedzusammensetzung siehe Kapitel 5.1.9 | 4) Umsatz von 1 Vol.-% CO bei einer bestimmten Temperatur bei 20.000 VVh⁻¹

Die in [277] gezeigten Umsätze von NO_x bei Katalysatoren mit Gold auf CeO₂ traten unter den hier verwendeten Bedingungen nicht auf.

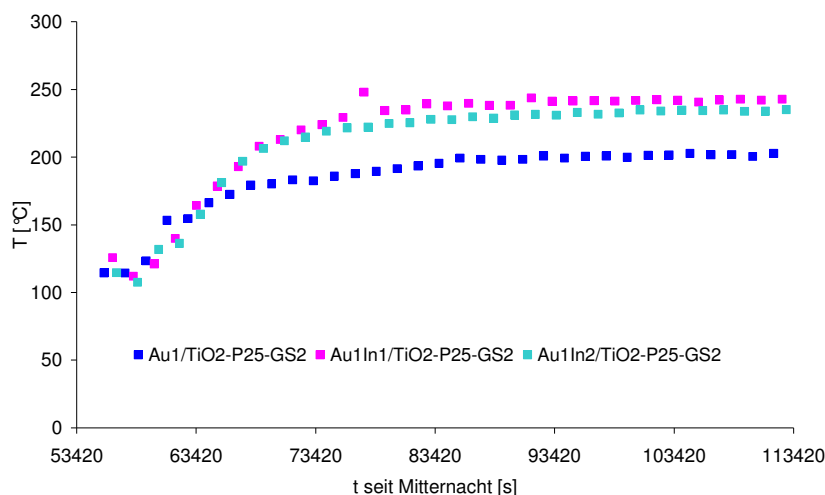


Abbildung 5-90 Vergleich T_{50-CO}-Light-Offs der mit Indium dotierten/undotierten Goldkatalysatoren; Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1.

In den meisten Fällen wird bei Versuchen im Labormaßstab jedoch nur ein stark vereinfachter Reaktionsfeed (zum Beispiel 3000 ppm CO und NO mit 2000/3000 ppm H₂, verdünnt mit Helium, aber ohne Wasser, SO₂, CO₂ [277]) eingesetzt, der mit dem realen Abgas eines

Verbrennungsmotors nicht viel gemeinsam hat, außerdem wird oft auf die Verwendung von Temperaturrampen verzichtet.

Es zeigt sich, dass die durch die Gold-Sol-Methode (GS) hergestellten Katalysatoren am aktivsten waren; ein weiterer Anstieg in der Aktivität konnte beobachtet werden, wenn die Gold-Vorläufer-Lösung zuvor angesäuert wurde. Auf diesen Effekt wird im weiteren Verlauf genauer eingegangen.

Die DPU-Methode (siehe Kapitel 4.1.2) ist zur Präparation von aktiven Katalysatoren auf Basis von Mischoxiden geeignet; beim Verwenden von TiO_2 als Träger bei der DPU-Methode erhält man aber Katalysatoren mit höheren LOTs als bei der GS-Methode. Als Ursache für dieses Verhalten ist der unterschiedliche pH-Wert während der Präparation zu sehen. Bei der DPU-Methode steigt der pH-Wert bis zum Ende der Präparation auf bis zu 8 an, während er bei der GS-Methode gleich bleibt. Ist der pH-Wert während der Präparation kleiner als die isoelektrischen Punkte der Träger, so sind die Oberflächenspezies des Trägers positiv geladen (siehe auch PZC-Messungen ab Seite 175). Somit können die Goldkolloide mit den Oberflächenspezies wechselwirken. Steigt wie bei der DPU der pH-Wert im Verlauf der Präparation an, sinkt die Anzahl der positiv geladenen Oberflächenspezies ebenfalls. Beim Erreichen des isoelektrischen Punkts stehen schließlich keine geladenen Oberflächenspezies zur Verfügung, bei pH-Werten über dem isoelektrischen Punkt sind die Oberflächenspezies negativ geladen. Die Wechselwirkungen zwischen Gold und dem Träger lassen sich bei hohen pH-Werten folglich nicht mit elektrostatischen Wechselwirkungen erklären. Von *Louis et al.* [169] wird angenommen, dass sich Gold-Oberflächenkomplexe bilden, wobei Gold über ein Sauerstoffatom an die Trägeroberfläche gebunden wird. Bei der Präparation der Katalysatoren auf Basis von TiO_2 mittels Gold-Sol stehen somit allein die elektrostatischen Wechselwirkungen der Gold-Kolloide mit dem Träger im Mittelpunkt, während bei der Präparation der Katalysatoren mittels DPU beide oben angesprochenen Effekte eine Rolle spielen. Für den Einfluss beider Effekte spricht auch die größere Aktivität der nach DPU hergestellten Katalysatoren, bei denen die Vorläuferverbindungslösung zusätzlich angesäuert wurde.

Die untersuchten Katalysatoren zeigten eine starke Abhängigkeit der Aktivität in Bezug auf den verwendeten Träger. Die besten Ergebnisse den Umsatz von CO betreffend lieferte TiO_2 ; dies stellten auch *Haruta et al.* [104] und *Wolf et al.* [275] fest. Besonders *Haruta* bemerkte, dass Au/TiO_2 -Katalysatoren in der Lage sind, 50 % CO Umsatz bei Temperaturen von bis zu -77°C zu erreichen. Hier ist jedoch anzumerken, dass diese Umsätze nur mit einfach zusammengesetzten Reaktionsgasströmen erreicht werden (Sauerstoff und CO in Stickstoff, ohne CO_2 , SO_2 , HC und Wasser).

Für die mittels DPU hergestellten Mischoxid-Katalysatoren zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit der Aktivität vom Metallgehalt. Mit steigendem Metallgehalt ist ein deutlicher Anstieg in der Aktivität zu bemerken. Einen Grund hierfür stellen die unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen dar. Letztere verschieben sich bei steigendem Metallgehalt zu größeren Durchmessern.

Bei den auf TiO_2 präparierten Katalysatoren ergibt sich ein uneinheitlicheres Bild. Hier ist keine Erhöhung der Aktivität bei zunehmendem Metallgehalt zu beobachten, auch steigen die Goldpartikel-Durchmesser nicht mit steigendem Metallgehalt. Bei einem Katalysator mit 0,5 Gew.-% Gold liegt das Maximum bei 2,8 nm und bei 1 Gew.-% bei 2 nm [276].

Allgemein wird angenommen, dass kleine Partikel zu den aktivsten Katalysatoren führen, da dadurch eine größere Edelmetallfläche zur Verfügung gestellt wird. Dies scheint bei den Katalysatoren mit TiO_2 als Träger der Fall zu sein. *Haruta* geht davon aus, dass neben der Goldpartikelgröße und dem Träger die Wechselwirkungen zwischen Gold und Träger einen entscheidenden Einfluss auf die Aktivität haben. Haben die Goldpartikel eine kugelförmige Form und somit nur wenig Auflagefläche auf dem Träger, so sind die Wechselwirkungen gering und die Aktivität geht zurück. Liegen jedoch flache oder halbkugelförmige Goldpartikel vor, so ergibt dies einen aktiven Katalysator.

Die hier erzielten Ergebnisse zeigen, dass eine Anwendung und weitere Untersuchung von Goldkatalysatoren in der Autoabgaskatalyse durchaus sinnvoll ist [236, 237, 238]. Arbeiten von *Mellor et al.* [278] ergaben, dass Goldkatalysatoren auf Basis von Cer/Zirkonium-Mischoxiden und TiO_2 zusammen mit Promotoren durchaus für den Einsatz als TWC oder DOC geeignet sind. Auch nach 150 h bei 500 °C waren die hier eingesetzten Katalysatoren im TWC noch aktiv; die T_{50} -LOTs für CO und HC erhöhten sich von 85 auf 120 °C und von 240 auf 310 °C. Die T_{50} -NO-LOT stieg nur geringfügig von 330 auf 340 °C. Unter Dieselbedingungen fanden sie T_{50} -LOTs für CO und HC von 60 und 170 °C, ein NO-Umsatz wurde im Bereich von 220 bis 350 °C detektiert.

Es bleibt jedoch anzumerken, dass sich die dort untersuchten Katalysatoren insbesondere in der Zusammensetzung des Trägermaterials stark von denjenigen der vorliegenden Arbeit unterscheiden; in der vorliegenden Arbeit wurde hauptsächlich TiO_2 ohne Zugabe weiterer Promotoren verwendet. Es bleibt weiterhin anzumerken, dass insbesondere im TWC Temperaturen bis 1100 °C auftreten, unter denen selbst die in [278] vorgestellten Katalysatoren ihre Aktivität verlieren.

Aber wie *Patrick et al.* [279] bemerkte, besteht durchaus die Möglichkeit, Gold in Dieseloxidationskatalysatoren zu etablieren. Hierzu müsste die thermische Stabilität der auf Gold

basierenden Katalysatoren durch Inhibierung der Sinterung der Goldpartikel verbessert werden; dies könnte durch starke Wechselwirkungen der Goldpartikel mit Übergangsmetalloxiden oder durch die Bildung von stabilisiertem, ionischem Gold geschehen. Diese Maßnahmen könnten für eine Stabilisierung der Goldpartikel in einem Diesellabgas vollkommen ausreichen, da die maximalen Temperaturen innerhalb eines Diesellabgases ($\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) viel geringer sind als im Abgas eines Benzinmotors ($\sim 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$). Desweiteren gibt es Bestrebungen, Gold insbesondere als Legierung mit Platin und Palladium im kommerziellen Maßstab zu etablieren [280]. In der Anwendung von Gold als weitere Edelmetallkomponente sieht man nicht nur einen Effekt zur Aktivitätserhöhung, sondern auch zur Kostenreduzierung bei gleich bleibendem Edelmetallgehalt der Katalysatoren.

5.2.3 Pt/PANI

Die Verwendung von Polyanilin (PANI) als Trägermaterial für Edelmetallkatalysatoren ist eher unüblich. Das Hauptanwendungsgebiet für PANI ist die Elektrokatalyse; die Anwendung dieses Trägers in der heterogenen bzw. der Chemo-Katalyse ist noch weitgehend unerforscht. Im Gegensatz dazu sind die Reaktionsmechanismen und Einflussparameter konventioneller heterogener Reaktionen wie die in dieser Arbeit untersuchten Oxidation von CO, HC und NO an geträgerten Pt-Katalysatoren ausführlich untersucht worden. Viele der bei einer Oxidation die katalytische Aktivität beeinflussenden Parameter wie Partikelgröße und –art sowie die Wechselwirkung zwischen Träger und Edelmetall (SMSI – strong metal support interaction) sind bekannt und deren positive wie negative Effekte wohl untersucht.

PANI ist aufgrund der hervorragenden Leitfähigkeit, der guten thermischen Stabilität, der Umweltunbedenklichkeit und, in dotiertem Zustand, sehr guten Widerstandsfähigkeit gegenüber vielen Lösungsmitteln äußerst interessant und als Trägermaterial für viele Flüssig- und Gasphasenreaktionen interessant. Die hervorstechendste Eigenschaft von PANI ist jedoch das Auftreten unterschiedlichster Oxidationsstufen des Anilinpolymers; die Oxidationsstufen reichen von vollständig oxidiert ($x=0$, „Pernigranilin“) bis zu vollständig reduziert ($x=1$, „Leucoemeraldin“); „Emeraldin“ bezeichnet eine Struktur mit der gleichen Anzahl an oxidierten (quinoiden) und reduzierten (benzoiden) Spezies ($x=0,5$).

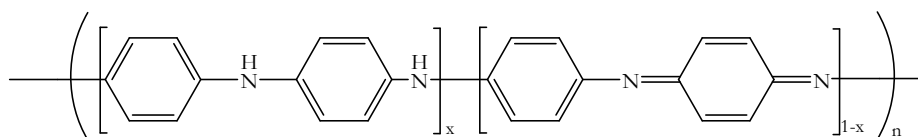


Abbildung 5-91 Strukturformel Polyanilin (PANI).

Letztere kann, wie alle anderen möglichen Strukturen, als Base (Halbleiter) oder im protonierten/dotierten (metallischen) Zustand vorliegen. Der Übergang zum metallischen Zustand kann ohne Änderung in der Elektronenzahl stattfinden; die quinoiden Einheiten des Emeraldins werden durch einen protoneninduzierten „spin-unpairing mechanism“, der zu zwei ungepaarten Elektronen führt, in benzoide Einheiten umgewandelt [281].

Durch Variation der Präparationsmethode war es möglich, Pt/PANI-Katalysatoren mit 5 Gew.-% Pt und unterschiedlichen Pt-Spezies zu synthetisieren. Die Präparation über DP erzeugte hochdisperses PtO₂ auf Polyanilin. Mit diesen so genannten Adams-Katalysatoren ist es möglich, die konjugierte C=C-Bindung selektiv zu hydrieren. Die Präparation über eine Sol-Route lieferte metallisches Pt auf Polyanilin; diese Katalysatoren ermöglichen die selektive Reduktion der Carbonylfunktion des Citrals. Die durch die unterschiedlichen Syntheserouten erzeugten Katalysatoren und Pt-Spezies konnten durch ICP-OES, TEM, XPS und EXAFS [281] identifiziert und analysiert werden.

Tabelle 5-39 Vergleich der LOTs von PtO₂/PANI mit Pt/ γ -Alumina (Referenzkatalysator). [282]

Reaktionsfeed ¹⁾	PtO ₂ /PANI T10 [°C]	PtO ₂ /PANI T50 [°C]	Pt/ γ -Alumina T50 [°C] ²⁾	Zyklen ³⁾
1000 ppm CO, 500 ppm C ₃ H ₈ , 2 % CO ₂ , 4 % O ₂	31	99	166	25
1000 ppm CO, 500 ppm C ₃ H ₈ , 2 % CO ₂ , 4 % O ₂ + 400 ppm NO, + 30 ppm SO ₂	113	146	185	15
1000 ppm CO, 500 ppm C ₃ H ₈ , 2 % CO ₂ , 4 % O ₂ + 400 ppm NO, + 30 ppm SO ₂ , + 10 % H ₂ O	51	123	159	9

¹⁾ In der Komplexität steigender Reaktionsgasfeed mit einer Raumgeschwindigkeit von 150.000 VVh⁻¹ / ²⁾ Referenzkatalysator mit 1,5 Gew.-% Pt /

³⁾ Anzahl der Heizrampen von Zimmertemperatur auf 500 °C

Die durch DP hergestellten Pt/PANI-Katalysatoren sind insbesondere durch das Vorhandensein von hochdisperssem, immobilisiertem PtO₂ für die heterogene Oxidation von CO und Kohlenwasserstoffen interessant. Eine Überprüfung und ein Vergleich der Aktivität in der Oxidation von CO und HC mit einem Referenzkatalysator fand mit der in dieser Arbeit vorgestellten Apparatur statt; die Endtemperatur der Heizrampe wurde bei den Messungen mit Pt/PANI allerdings von 500 °C auf 250 °C herabgesetzt, um das PANI nicht durch thermische Zersetzung zu zerstören.

Erste Messungen (vgl. Tabelle 5-39) wurden mit einem vereinfachten Reaktionsfeed ohne NO, SO₂ und Wasser durchgeführt [282]. Im Vergleich mit dem Referenzkatalysator erreichte Pt/PANI weitaus niedrigere T₅₀-CO-LOTs für CO (99 °C vs. 166 °C).

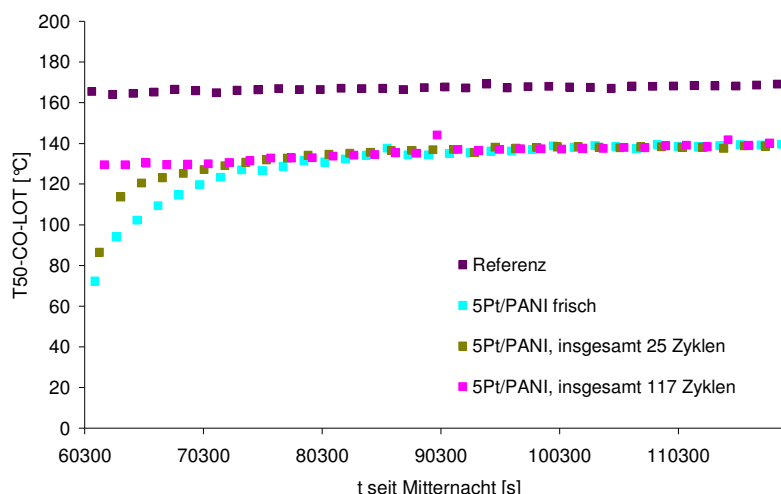


Abbildung 5-92 Vergleich der $T_{50}\text{-CO-Light-Offs}$ des Referenzkatalysators mit Pt/PANI; Pt/PANI-Proben mit unterschiedlicher Zyklenzahl; Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 5-1.

Schon bei Zimmertemperatur wurden fast 10 % des CO vom Pt/PANI-Katalysator umgesetzt während der Referenzkatalysator keinerlei Umsatz zeigte. Aufgrund der sehr guten Ergebnisse wurde die Komplexität des Reaktionsfeeds schrittweise erhöht bis sie der Zusammensetzung des Standardfeeds entsprach (siehe Tabelle 5-39). Die Zugabe von NO und SO₂ erhöhte bei beiden untersuchten Katalysatorsystemen die CO-LOT, der Pt/PANI-Katalysator zeigte jedoch immer noch die im Vergleich niedrigeren CO-LOTs (146 °C vs. 185 °C).

Auch bei Messungen mit dem simulierten Dieselaabgas (CO, CO₂, Propan, NO, SO₂, Wasser) war der Pt/PANI-Katalysator dem Referenzkatalysator überlegen (123 °C vs. 159 °C). Weiterhin bleibt anzumerken, dass der hier untersuchte Pt/PANI-Katalysator auch sehr viel niedrigere $T_{50}\text{-CO-LOTs}$ erreichte als der Beste unter diesen Bedingungen in dieser Arbeit gemessene Goldkatalysator (123 °C vs. 145 °C, siehe Tabelle 5-38, Seite 152).

Im Gegensatz zu den in dieser Arbeit untersuchten Goldkatalysatoren zeigte Pt/PANI nach 10 Zyklen keine weitere Erhöhung der $T_{50}\text{-CO-LOT}$ (vgl. Abbildung 5-90 und Abbildung 5-92). Der Goldkatalysator mit der niedrigsten $T_{50}\text{-CO-LOT}$ lieferte dagegen auch nach über 20 Zyklen keinen konstanten CO-Umsatz.

Tabelle 5-40 $T_{50}\text{-CO-LOTs}$ für Pt/PANI und mit verschiedenen Pt-Vorläuferverbindungen präparierte Katalysatoren mit 5 Gew.-% Pt auf Al₂O₃-1.

Reaktionsfeed ¹⁾	PtO ₂ /PANI ²⁾	$T_{50}\text{-CO-LOT}$ [°C]		
		A	B	C
1000 ppm CO, 500 ppm C ₃ H ₈ , 2 % CO ₂ , 4 % O ₂ + 400 ppm NO, + 30 ppm SO ₂ , + 10 % H ₂ O	123	142	151	133

1) Der in der vorliegenden Arbeit standardmäßig verwendete Reaktionsfeed / 2) 5 Gew.-% Pt auf PANI, nach 117 Zyklen / 3) 5 Gew.-% Pt auf Al₂O₃-1, präpariert mit unterschiedlichen Pt-Vorläuferverbindungen, nach 35 Zyklen

Auch der direkte Vergleich der Pt/PANI-Katalysatoren mit Pt/Al₂O₃-Katalysatoren (vgl. Tabelle 5-40) zeigt die deutlich niedrigeren T₅₀-CO-LOTs, die mit diesem neuartigen Katalysatorsystem erreicht wurden.

Selbst nach 117 Zyklen, also 585 Minuten unter Reaktionsbedingungen, zeigte Pt/PANI einen T₅₀-CO-LOT von 123 °C; dies spricht für eine starke Wechselwirkung und Stabilisierung des Pt durch PANI. Die Auswertung von TEM-Aufnahmen dieses Katalysators zeigte kein Wachstum der Platinpartikel im Vergleich zum frischen Zustand.

Durch die Kombination von EPR, DRIFTS und EXAFS konnte eine Verschiebung der Ladungsdichte innerhalb des Trägers detektiert werden [282]. Durch den Kontakt des Platins mit dem halbleitenden Träger ist ein Ladungsaustausch innerhalb der Redoxzentren des Trägers möglich; durch diesen Ladungsaustausch wird die katalytische Aktivität merklich erhöht.

6 Zusammenfassung

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung eines neuen Reaktorsystems und einer Methode zur direkten Bestimmung der Light-Off-Temperaturen und Light-Off-Kurven pulverförmiger Katalysatorproben bei hohen Raumgeschwindigkeiten. Zur Beobachtung von Aktivitätsverlusten und zur Erhöhung des Probendurchsatzes wurde die Durchführung von möglichst vielen Messungen pro Katalysatorprobe angestrebt. Die einzelnen Reaktoren sollten in der Lage, sein die Katalysatorproben und die Reaktionsgas Mischung innerhalb von 3 Minuten auf 500 °C aufzuheizen und zur Erhöhung der Messzyklenzahl innerhalb kürzester Zeit wieder auf Zimmertemperatur abzukühlen. Das Reaktorsystem sollte zudem reproduzierbar arbeiten; zur Verifizierung wurden industrielle Referenzkatalysatoren und selbst präparierte Katalysatoren herangezogen.

Das Ziel, die Entwicklung eines solchen Reaktorsystems und einer entsprechenden Methode zur Evaluierung der katalytischen Aktivität von pulverförmigen Katalysatorproben unter den in einem Kfz-Abgasstrom herrschenden Bedingungen, wurde voll erreicht.

Die entwickelten Reaktoren können unter realistischen Bedingungen mit Heizrampen > 140 °C/min und Endtemperaturen von über 600 °C betrieben und innerhalb weniger Minuten wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt werden. Sowohl die implementierte Dosierung von Wasser als auch die hohen Raumgeschwindigkeiten von über 100.000 VVh⁻¹ stellen für die entwickelten Reaktoren und den gesamten Aufbau kein Problem dar.

Zuverlässige Light-Off-Temperaturen lassen sich nach Versuchen mit mindestens 30 Heizzyklen pro Reaktor bestimmen. Während sämtlicher Messungen war ein Einfahrverhalten zu beobachten, welches sich auf Desaktivierungsvorgänge der Katalysatoren zurückführen liess. Für die LOTs wurden daher stets die Mittelwerte der letzten 10 Zyklen herangezogen; diese zeichneten sich durch eine geringe Standardabweichung aus.

Trotz der schnellen Heizrampen zur Simulierung eines Kaltstarts beim Anlassen eines Kfz-Motors und der Verdünnung des Produktgasstromes zur direkten Aufzeichnung von Light-Off-Kurven waren reproduzierbare Messungen möglich, wie die Ergebnisse mit langsameren Heizrampen (43 °C/min anstatt 143 °C/min) zeigten. Für die ermittelten T_{50} -CO und T_{50} -Propan-Light-Off-Temperaturen konnte eine Reproduzierbarkeit des entsprechenden Mittelwerts mit einer Genauigkeit von durchschnittlich ± 5 °C bzw. ± 12 °C bei einer Standardabweichung von 2-8 °C erreicht werden.

Die Erweiterung des Aufbaus auf 5 Reaktoren zur Beobachtung von Desaktivierungserscheinungen und zur kontinuierlichen Durchführung von Messungen konnte durch umfassende Reproduzierbarkeitsmessungen verifiziert werden. Diese zeigten außerdem, dass die verwendeten Herstellungsprozeduren zur Synthese und anschließenden Nachbehandlung der Katalysatoren ebenfalls reproduzierbare Ergebnisse lieferten.

Durch die schnelle Analytik und somit hohe Auflösung der Konzentrationskurven konnten die NO-Umsätze direkt parallel zu den CO- und Propan-Konzentrationen beobachtet werden. Die in dieser Arbeit beobachteten NO-Konzentrationsverläufe decken sich mit den in der Literatur postulierten Mechanismen zur NO-Reduktion in einem sauerstoffreichen Abgas.

Die Präparationsmethoden für Katalysatoren mit Platin als Aktivkomponente ergaben auch bei Verwendung unterschiedlicher Vorläuferverbindungen (Pt-A \Rightarrow Pt-Nitrat; Pt-B \Rightarrow Pt-Sulfit, Pt-C \Rightarrow Pt mit organischem Rest) und Träger (hauptsächlich Al₂O₃) bestätigende Resultate. Durch die Parallelisierung konnten Abstufungen innerhalb der Präparations- und Nachbehandlungsreihen direkt ausgewertet und interpretiert werden; dies wird insbesondere bei den Unterschieden zwischen den verwendeten Platin-Vorläuferverbindungen auf unterschiedlichen Trägermaterialien deutlich.

Ein Katalysator mit einem oxidischen Träger (TiO_2), auf den 1,5 gew.-% Pt-A aufgebracht wurden, erreichte in dieser Arbeit die niedrigste $T_{50}\text{-CO-Light-Temperatur}$ ($119\text{ }^\circ\text{C}$). Ein ebenfalls auf Basis von TiO_2 -1 präparierter Katalysator mit 1,5 Gew.-% Pt-C als Vorläuferverbindung zeigte für diese Vorläuferverbindung ebenfalls die niedrigste $T_{50}\text{-CO-Light-Off-Temperatur}$ von $144\text{ }^\circ\text{C}$. Für die Vorläuferverbindung Pt-B lässt sich jedoch keine verbindliche Aussage treffen, denn hierzu liegen die ermittelten $T_{50}\text{-CO-Light-Off-Temperaturen}$ zu nahe zusammen (für Katalysatoren mit 1,5 Gew.-% Pt-B auf allen oxidischen Trägern beträgt die $T_{50}\text{-CO-Light-Off-Temperatur}$ $(166 \pm 6)\text{ }^\circ\text{C}$). Der in der Literatur beschriebene positive Effekt von SO_2 auf die Propan-Light-Off-Temperatur lässt sich mit dem in dieser Arbeit entwickelten System direkt beobachten.

Goldkatalysatoren sind als hochaktiv in der Tieftemperaturoxidation von CO bekannt, vorausgesetzt es werden dem Reaktorfeed keine weiteren Komponenten wie zum Beispiel Wasser zugesetzt. Im letztgenannten Fall deaktivieren Goldkatalysatoren. In der vorliegenden Arbeit konnten Goldkatalysatoren rasch identifiziert werden, die sich auch in Anwesenheit eines realen Autoabgasgemisches (1000 ppm CO, 500 ppm Propan, 2 % CO_2 , 4 % O_2 , 400 ppm NO, 30 ppm SO_2 , 10 % H_2O) als langzeitstabil erwiesen (Au1/TiO_2 , $T_{50}\text{-CO} = 155\text{ }^\circ\text{C}$; Au1In2/TiO_2 , $T_{50}\text{-CO} = 235\text{ }^\circ\text{C}$). Letzteres trifft auch auf einen Katalysator zu, der Platin auf dem in Chemokatalyse eher ungewöhnlichen Trägermaterial Polyanilin enthält. Hier wurde mit dem entwickelten Reaktorsystem ein $T_{50}\text{-CO-Wert}$ von $123\text{ }^\circ\text{C}$ gemessen. Dieser Katalysator ist auch schon bei milden Temperaturen aktiv ($T_{10}\text{-CO} = 51\text{ }^\circ\text{C}$).

Es konnte somit eine neue Technologie entwickelt werden, mit der sich eben auch bislang unbekannte Katalysatorsysteme schnell und zuverlässig auf ihre Aktivität ausprüfbar lassen. Die Neuheit dieses Reaktorsystems und dessen in dieser Arbeit beschriebenen Anwendung wird durch die Erteilung zweier Patente (WO2007104290, WO2008161428) bestätigt.

7 Anhang

7.1 Abkürzungsverzeichnis

cm	Zentimeter
CoP, CP	co-precipitation, Co-Fällung
CTEM	Conventional Transmission Electron Spectroscopy; Konventionelle Transmissionselektronenspektroskopie
EPR	Elektronenparamagnetische Resonanzspektroskopie
EXAFS	Extended X-ray-absorption fine structure analysis, erweiterte Röntgenabsorptionsfeinstrukturanalyse
FTIR	Fourier Transformierte Infrarotspektroskopie
GC	Gaschromatograph
Gew.-%	Weight percent; Gewichtsprozent (bezogen auf das Gesamtgewicht)
HRTEM	Hochauflösende Transmissionselektronenspektroskopie
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma – Atom Emission Spectroscopy; Atom-Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy; Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
HTR	High Temperature Reduction; Hochtemperaturreduktion
IR	Infrarotspektroskopie
IW	Incipient Wetness, „beginnende Feuchte“
LFC	Liquid-Flow-Controller, Flüssigkeitsregler
LOK(s)	Light-Off-Kurve(n)
LOT(s)	Light-Off-Temperatur(en)
LTR	Low Temperature Reduction; Tieftemperaturreduktion
mbar	Millibar
mg	Milligramm
mL	Milliliter
mm	Millimeter
MPa	Megapascal
U	Umsatz
UHV	Ultrahochvakuum
PA	Propionaldehyd
PC	Personal Computer
Pt-A	Platin-Nitrat-Vorläuferverbindung
Pt-B	Platin-Sulfit-Vorläuferverbindung
Pt-C	Platin-Vorläuferverbindung mit einem organischen Rest
PVA	Polyvinylalkohol
RAIRS	Reflection Absorbtion Infrared Spectroscopy; Reflektions-Absorptions-Infrarot-Spektroskopie
Red.	Reduktion
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
TPO	Temperaturprogrammierte Oxidation
TPR	Temperaturprogrammierte Reduktion
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy; Röntgenfluoreszenzspektroskopie
XRD	X-Ray Diffractometry; Röntgen-Pulver-Diffraktometrie

7.2 Apparatives und Automatisierung

(a) Totvolumina URAS und Detektorverzögerung URAS



Abbildung 7-1 Fluss des Testgases durch die URAS-Küvetten.

Tabelle 7-1 Totvolumina des URAS.

Bauteil	Länge [mm]	Radius [mm]	V [mm ³]
Schlauch 1 [S1]	300	1,5	2120
Detektor 1 [D1, CO ₂]	30	12	13569
Schlauch 2 [S2]	250	1,5	1766
Detektor 2 [D2, CO + SO ₂]	45	12	20353
Schlauch 3 [S3]	350	1,5	2473
Detektor 3 [D3, O ₂]	30	20	37692

Der Messvorgang verläuft wie folgt:

- Starten des Balancegases um den Reaktor mit Stickstoff zu füllen.
- Wenn die Spannungen an den Ausgängen des URAS sich nicht mehr ändern, werden diese Spannungen als Nullpunkt für die Konzentrationen der zu detektierenden Gase gesetzt.
- Die Testgase werden in den gewünschten Konzentrationen zudosiert.
- Wenn die Spannungen an den Ausgängen des URAS sich nicht mehr erhöhen, werden diese Spannungen als Maximalkonzentration der zu detektierenden Gase gesetzt.
- Der normale Messvorgang wird gestartet.
 - Der Heizregler wird mit einer Rampe von 20 °C auf 500 °C in 3 Minuten gestartet.
 - Nach dem Erreichen der 500 °C wird der Heizregler entweder sofort ausgeschaltet oder die Temperatur wird für wenige Minuten bei 500 °C gehalten und die Druckluftkühlung eingeschaltet.
 - Die Testgase werden ausgeschaltet, es wird mit N₂ gespült.
 - Nach dem Abkühlen auf ~30 °C wird entweder ein neuer Lauf gestartet oder eine frische Katalysatorprobe eingesetzt.

(a1) Programm zur Bestimmung der Detektorverzögerung im URAS

- Unter N₂ den Reaktor auf 200 °C bringen, um nicht alles CO umzusetzen.
- Testgas 1 einschalten.
- Warten, bis Wärmetönung sichtbar wird.
- Testgas 1 ausschalten.
- Mit N₂ spülen, bis die Temperatur im Reaktor wieder 200 °C erreicht hat

(b) Durchführen eines Versuchs

Kurzfassung:

Vor jedem Versuch wurden die Teflonleitungen der Ein- bzw. Ausgänge der Reaktoren mit Luft gespült, um evtl. Katalysatorrückstände von vorangegangenen Versuchen zu entfernen. In die Reaktorausgänge wurden dann scheibenförmige Plättchen aus Glasfasermatte eingelegt und die Teflonschläuche der Reaktorein- bzw. -ausgänge durch Festziehen der Swagelok-Verschraubungen mit dem 12-Wege-Ventil verbunden. Der beheizbare Innenraum wurde verschlossen und die Heizung auf einen Wert von 90 °C eingestellt. Ebenso wurden die Heizungen für die Reaktoren, den Verdampfer sowie der Zuleitung zum FTIR-Gerät am Heizungskasten angeschaltet. Mit Hilfe eines Trichters wurden die Reaktoren mit dem jeweiligen Katalysator-/SiC-Gemisch befüllt. Um zu vermeiden, dass Katalysatorpulver in die Gaszuleitung gelangte, wurde der Trichter mit einem Schlauch entsprechend verlängert.

Der Detektor des FTIR-Gerätes wurde mit flüssigem Stickstoff gefüllt. Damit sich im Detektor eine konstante Temperatur einstellen konnte, wurde nach dem Einfüllen bis zu Beginn der Messung eine Stunde gewartet.

Während dieser Wartezeit stand das 12-Wege-Ventil auf einer Bypass-Position und die Messzelle des FT-IR-Gerätes wurde mit dem für die Messung benötigten Volumenstrom an Verdünnungstickstoff durchspült. Dadurch wurde erreicht, dass sich in der Messzelle und den Zuleitungen keine Reste an Wasser, CO₂, usw. mehr befanden und somit konnte vor Beginn der eigentlichen Messung ein „sauberes“ Hintergrundspektrum aufgezeichnet werden.

In der Steuerungssoftware wurde dann der Versuch gestartet und somit die Datenaufzeichnung der jeweiligen Temperaturen eingeleitet. Die Gasflaschen wurden aufgedreht und in der Steuerungssoftware die Volumenströme der Gase eingestellt. Die Einstellung erfolgte so, dass der CO-Gehalt im FTIR-Gerät einen Wert von 100 ppm erreichte. Daraufhin wurden in der Steuerungssoftware nun die Werte für den Bypass und die Ventilsteuerung eingestellt.

Zum Schluss erfolgte die Einstellung des Wassers. Zuerst wurde die Blasenfreiheit des Wassers geprüft und anschließend auf die LFC-Regelung umgeschaltet. Für die Einstellung des LFCs wurden am Computer zunächst höhere Werte eingestellt und dann schrittweise auf den gewünschten Wert heruntergeregelt. Im Falle der Spritzenpumpe bzw. HPLC-Pumpe wurden die Geräte von Hand auf die jeweiligen Volumenströme eingestellt.

Waren der Eduktgasstrom bzw. die detektierten Konzentrationen im FTIR-Gerät konstant, wurde die Messung durch Aktivierung der Ventilsteuerung in der Steuerungssoftware gestartet. Für den ersten Reaktor wurde die Luft in der Steuerungssoftware manuell ausgeschaltet. Danach

übernahm die Ventilsteuerung das Umschalten zwischen den Magnetventilen und die gesamte Versuchssteuerung.

- 1) Auffüllen des FTIR-Detektors mit flüssigem Stickstoff; nach dem Auffüllen 1 Stunde warten, bis sich eine konstante Temperatur eingestellt hat.
- 2) Am zentralen Heizungskasten alle Heizungen anschalten und das 12-Wege-Ventil auf Stellung 1 bringen („Home“).
- 3) Am Desktop über Visual Basic die Steuerungssoftware starten (Abbildung 7-2). In der Steuerungssoftware alle Druckventile manuell durchschalten und die Druckluft öffnen. Alle Gasströme auf 0 stellen.

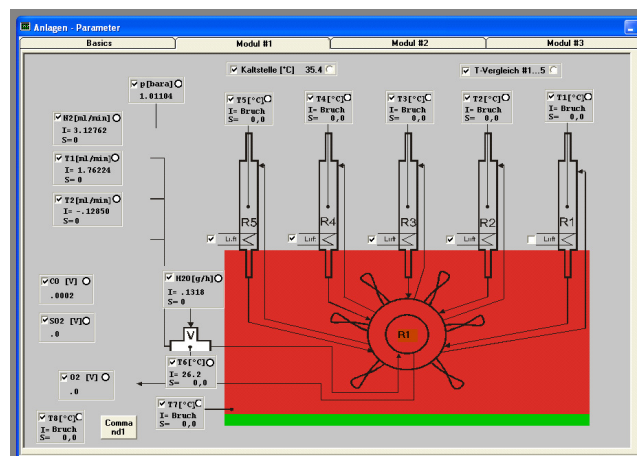


Abbildung 7-2 Hauptansicht der Steuerungssoftware.

- 4) Auf dem Desktop „Result-Operation“ anklicken und damit die FTIR-Software starten. Den Workflow „CO, Propan, NO“ öffnen und mit dem Klick auf „Go“ starten

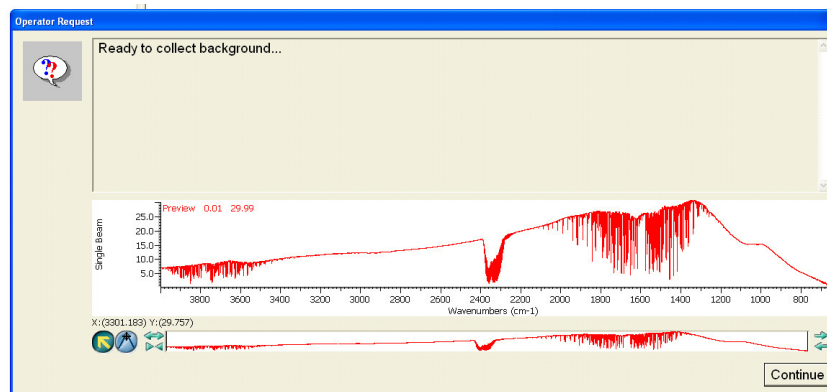


Abbildung 7-3 FTIR-Spektrum kurz nach dem Öffnen der Hähne für die Messzelle. Charakteristisch ist das CO₂-Signal bei 2300 cm⁻¹ und des Wassers um 1600 cm⁻¹.

- 5) Hähne vor der Messzelle öffnen und den Verdünnungstickstoff manuell einstellen (für 10-fache Verdünnung: 1,9 L/min = 83,5 %).
- 6) Wenn das Spektrum konstant ist und nur noch wenig Wasser und CO₂ detektiert werden, die Backgroundmessung über „Continue“ starten (Abbildung 7-4).

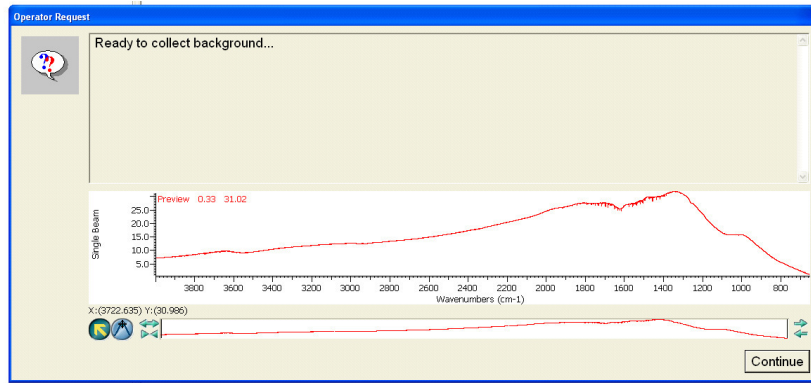


Abbildung 7-4 FTIR-Spektrum mit wenig CO₂ und Wasser. Mit „Continue“ wird die Hintergrundmessung gestartet.

- 7) Wenn die Backgroundmessung fertig ist, werden die Testgasflaschen und die Absperrhähne hinter den MFCs geöffnet.
- 8) In der Steuerungssoftware wird der Versuch über „Versuch starten“ gestartet. Im Reiter „Modul 1“ werden die Volumenströme für die Testgase und den Stickstoffstrom in die vorgegebenen Felder eingetragen. (Testgas 2: 2,2 mL/min). Der Volumenstrom des Testgases 1 wird im Zusammenspiel mit der FTIR-Software so eingestellt, dass sich eine CO-Konzentration von 100 ppm (also 1000 ppm unverdünnt) ergibt. Der Stickstoffstrom ergibt sich dann aus der Differenz zum Gesamtfluss.
- 9) In der Ventilsteuerung (Reiter „Ventile“ in der Steuerungssoftware) die gewünschten Zeiten und die Zahl der Zyklen eingeben (Abbildung 7-5).

The screenshot shows a dialog box titled 'Ventile nicht aktiv!'. It contains several input fields and checkboxes for configuring valve control. The fields are: 'Start in min' (0), 'Bypasszeit [s]' (90), 'Wartezeit [s]' (60), 'Reaktorzeit [s]' (200), and 'Zykluszahl' (40). There are two checkboxes: 'Reaktor wechseln; alle:' (checked) and 'Säule 2 schalten' (unchecked). Below these are buttons for 'Start', 'Stop', 'Hilfe', and 'Exit'. At the bottom, there are two more checkboxes: 'Automat' (unchecked) and 'Messung' (checked), and two more input fields: 'max. Analysenzahl' (4) and 'angestrebte AZ' (4).

Abbildung 7-5 Ventilsteuerung zur Eingabe der gewünschten Zeiten für Bypass, Warten und Reaktor.

- 10) Im Reiter „Basics“ der Steuersoftware die gewünschten Volumenströme für den Bypass und die Reaktion eintragen; Testgas 2 beträgt für beide Eingaben 2,2 mL/min. Für die Messung wird der unter 8) bestimmte Volumenstrom eingegeben, für den Bypass die Hälfte davon. Die Stickstoffströme werden so eingestellt, dass der Gesamtfluss jeweils 212 mL/min beträgt (siehe Abbildung 7-6).

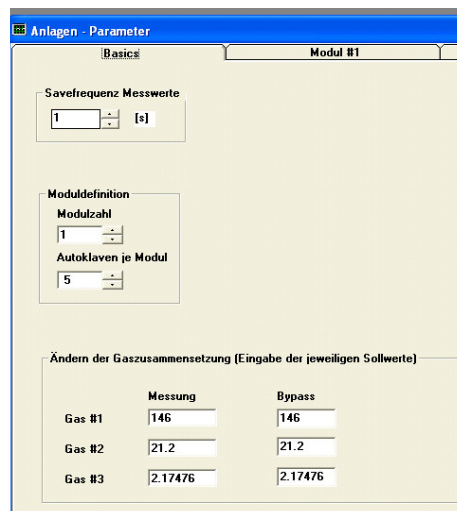


Abbildung 7-6 Einstellen der Gaströme für Bypass und Reaktion/Heizrampe.

- 11) Den LFC für Wasser auf Blasenfreiheit prüfen (3-Wege-Hahn beim LFC nach oben, beim Verdampfer nach außen) und dann den Wasserstrom auf den Verdampfer schalten (3-Wege-Hahn beim LFC nach unten, beim Verdampfer nach innen).
- 12) Zum Starten des LFC im Reiter „Modul 1“ zunächst mehr als 5 g/h einstellen und dann langsam auf den gewünschten Wert herunterregeln.
- 13) Wenn das Spektrum des FTIR konstant ist, in der Ventilsteuerung über „Start“ den Versuch starten.

(b2) Kalibrierung des FT-IR

Schritt 1: Aufnehmen der Kalibrierspektren

Mit Hilfe des Unterprogramms „RESULT Integration“ wird eine Methode („Workflow“) erstellt die es ermöglicht, einzelne Messungen komplett mit Spektrum abzuspeichern.

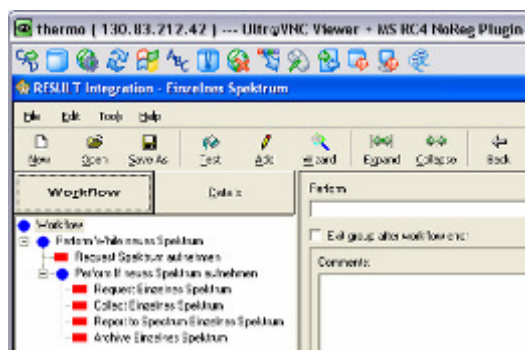


Abbildung 7-7 Ablaufbaum einer kompletten Methode.

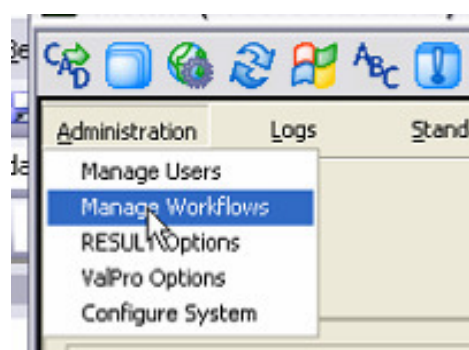


Abbildung 7-8 Hinzufügen eines Workflows zum Workflow-Menü.

Eine Methode kann komplett manuell oder unter Zuhilfenahme eines so genannten „Wizards“, der den Nutzer durch die komplette Einrichtung führt, erstellt werden. Das Endergebnis ist Abbildung 7-7 dargestellte Ablaufbaum.

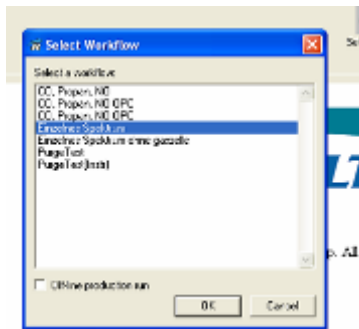


Abbildung 7-9 Hinzufügen eines Workflows zum Workflow-Menü.

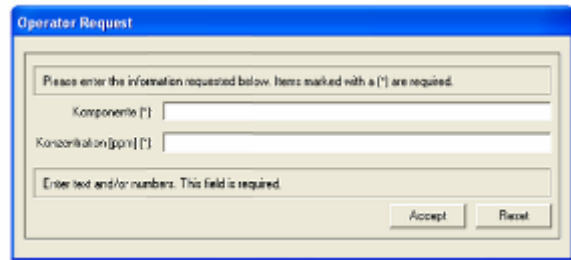


Abbildung 7-10 Beschreibung des aufzunehmenden Kalibrierspektrums.

In diesem Baum werden die von der Methode durchzuführenden Schritte aufgezählt. Begonnen wird mit einer Frage an den Benutzer, ob er ein Spektrum aufnehmen möchte („Request Spektrum aufnehmen“). Im nächsten Schritt erfolgt eine Abfrage, nach den sich in der Messzelle befindenden Hauptkomponenten und deren Konzentration („Request Einzelnes Spektrum“, siehe auch Abbildung 7-9). Diese Abfrage wird später auch Teil des Dateinamens. In den folgenden Schritten werden die Anzahl der aufzunehmenden Hintergrundspektren und Messspektren und die Art der Speicherung des Spektrums (Name, Art der zu speichernden Daten, Speicherort) festgelegt.

Die oben entwickelte Methode wird in das Programm „RESULT Operation“ über den Menüpunkt „Administration“ → „Manage Workflows“ in das „Select Workflow“-Menü (Abbildung 7-8) integriert und steht somit für Messungen zur Verfügung (Abbildung 7-8).

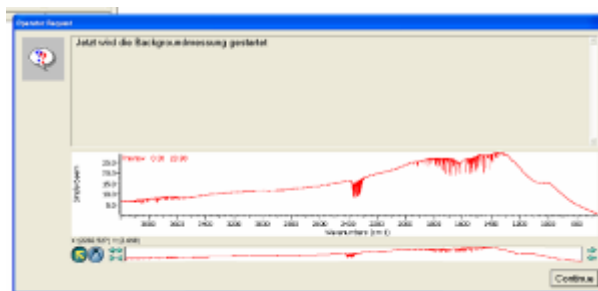


Abbildung 7-11 Vor der Aufnahme eines Hintergrundspektrums.

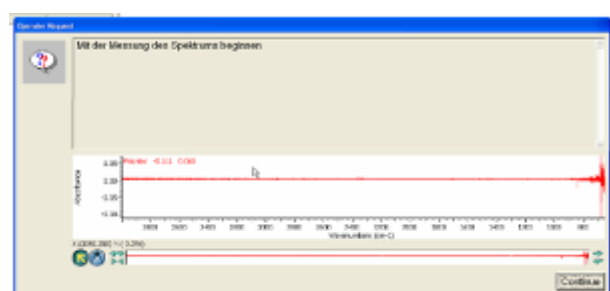


Abbildung 7-12 Nach Abschluss der Aufnahme des Hintergrundspektrums.

Um Kalibrierspektren aufzunehmen wird zunächst die Zelle mit Stickstoff gespült, anschließend kann mit dem Workflow „Einzelnes Spektrum“ (Abbildung 7-10) die Messung gestartet werden. Zunächst muss die Hauptkomponente und deren Konzentration im Gasstrom eingegeben werden. Die Eingabe wird bestätigt und das Spektrum der Hintergrundmessung angezeigt (Abbildung 7-11).

Mit der Hintergrundmessung kann begonnen werden, sobald das Spektrum eine saubere Grundlinie zeigt, d.h. sobald kein Wasser (2000 cm^{-1} bis 1300 cm^{-1}) und kein CO_2 (2400 cm^{-1} bis 2300 cm^{-1}) mehr detektiert werden. Das Spektrometer nimmt dann eine im Workflow definierte Anzahl von Hintergrundspektren auf.

Nach dem Abschluss der Hintergrundmessung kann mit dem Einstellen der gewünschten Gaskonzentration begonnen werden. Das Spektrum-Fenster sollte jetzt eine gerade Linie zeigen (siehe Abbildung 7-12).

Nach dem Einstellen der gewünschten Gaskonzentration und einer Wartezeit von mindestens 5 Minuten kann mit ‚continue‘ die eigentliche Messung bzw. Aufnahme des Kalibrierspektrums begonnen werden.

Für jede Messung (auch für gleiche Konzentrationen) ist eine erneute Hintergrundmessung notwendig. Jede Messung der Konzentration einer Komponente sollte mindestens drei Mal durchgeführt werden, so dass für jede eingestellte Konzentration mindestens drei Kalibrierspektren zur Verfügung stehen.

Schritt 2: Erstellen einer Methode aus den aufgenommenen Kalibrierspektren

Nach dem Aufnehmen der Kalibrierspektren wird eine auf ihnen basierende Methode entwickelt. Für das Entwickeln der Methode steht das Programm „TQ Analyst“ zur Verfügung.

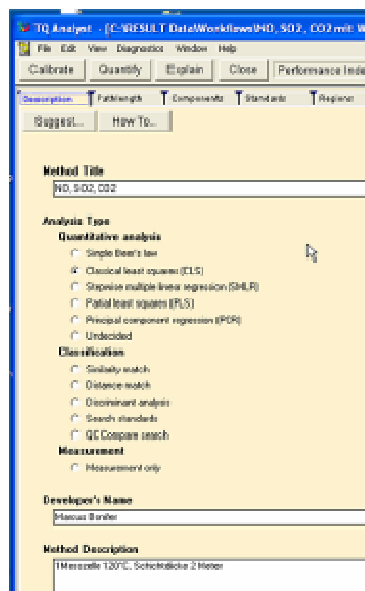


Abbildung 7-13 Auswahl der Methode zur Quantifizierung.

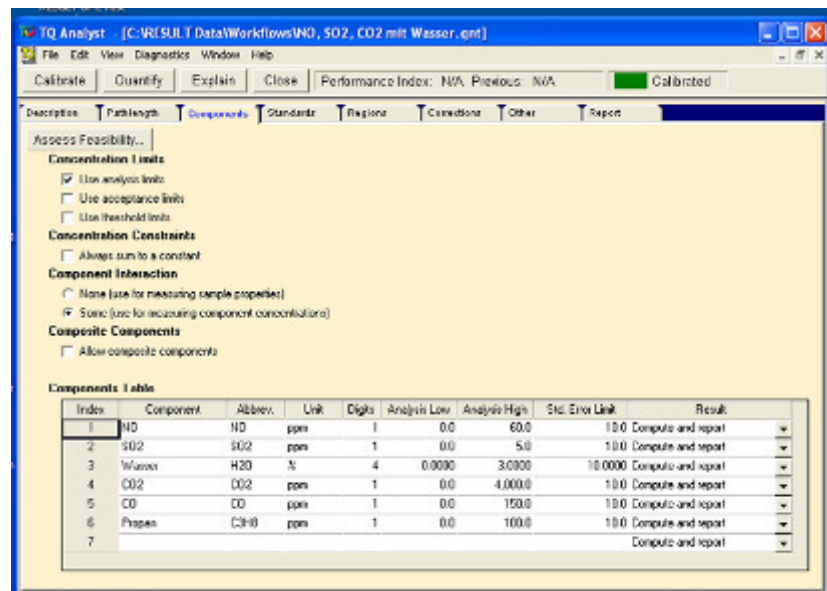


Abbildung 7-14 Auswahl der in der Methode zu quantifizierenden Komponenten.

Man gibt seiner Methode einen eindeutigen Namen (den man später auch wieder findet) und definiert die Art der Analyse (Quantitativ, Identifizieren, nur Spektren aufnehmen). Für den Messaufbau wird eine quantitative Methode benötigt. Zur Quantifizierung stehen mehrere

Methoden zur Verfügung; für die durchzuführenden Messungen wird die „Classical least squares“-Methode verwendet (Abbildung 7-13).

Über den Reiter „Components“ werden die zu quantifizierenden Komponenten inklusive ihrer Konzentrationsmaxima und Konzentrationseinheiten definiert (Abbildung 7-14).

Über den Reiter „Standards“ können die vorher aufgenommenen Kalibrierspektren in die Methode integriert werden. Es können auch mehrere Spektren auf einmal ausgewählt werden. Nach dem Einfügen aller Kalibrierspektren stehen über 70 Einzelspektren zur Erstellung der Methode zur Verfügung. In einem kleinen Vorschauenfenster unterhalb der Auswahl kann das Aussehen des Spektrums vorher noch einmal begutachtet werden (Abbildung 7-15).

Im Reiter „Standards“ wird festgelegt, welche Konzentration in welchem Kalibrierspektrum vorliegt. Hier können auch einzelne Spektren über „usage“ aus der Kalibrierung herausgenommen werden (Abbildung 7-16). Herausgenommen wurden Spektren, bei denen sich trotz des Spülens noch zuviel Wasser während der Messung in der Zelle befand.

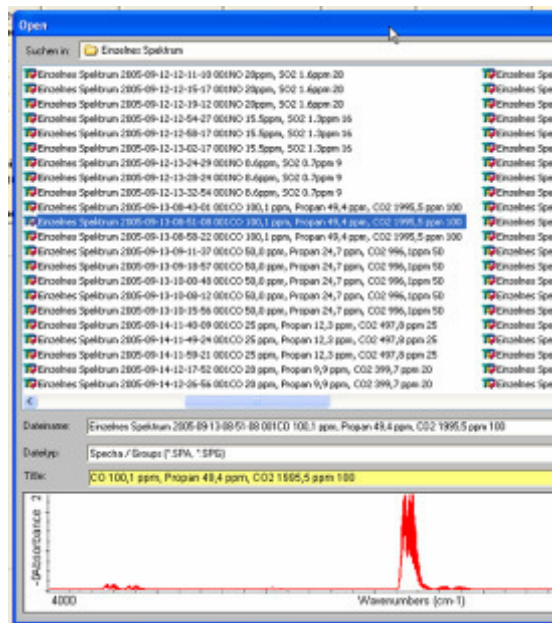


Abbildung 7-15 Auswahl der aufgenommenen Kalibrierspektren.

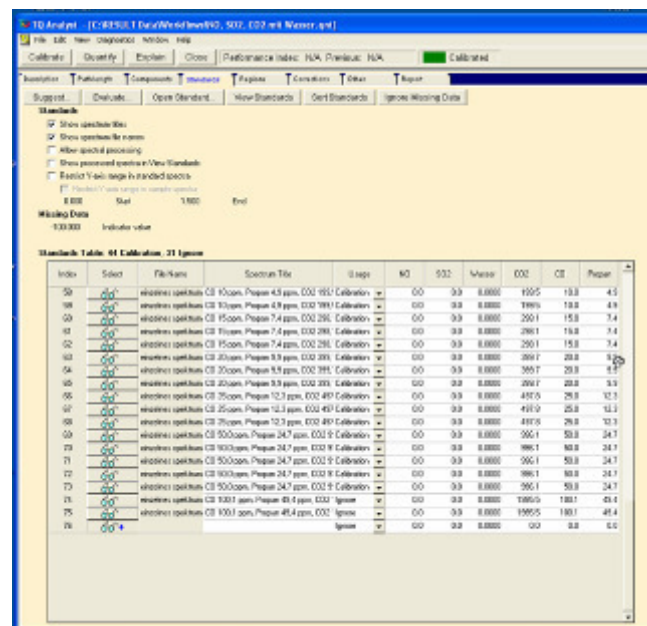


Abbildung 7-16 In die Methode aufgenommene Spektren zur Quantifizierung.

Im Reiter „Regions“ werden die Wellenbereiche der einzelnen Komponenten für die Quantifizierung definiert. Es ist möglich, eine Komponente über mehrere Gebiete eines Spektrums zu bestimmen. Über „Components in Regions Table“ wird definiert, welche Spezies sich in den definierten Wellenbereichen beeinflussen. Dies wird in der „Components in Regions Table“ im Vergleich von Index 1 und Index 2 deutlich. Im Index 1 ist ein Wellenbereich für CO₂ definiert, in dem keine andere im Gasstrom vorhandene Komponente stört. Dies wird in der Tabelle durch ein „+“ für CO₂ und ein „-“, für alle anderen Komponenten dargestellt. Im Index 2 liegen SO₂ und CO₂, wobei hier H₂O und Propan stören. Der Störungseinfluss wird durch „intf“

definiert. Ziel ist es also, für jede Komponente Bereiche zu definieren, die sich gegenseitig möglichst wenig stören und wenig überschneiden (Abbildung 7-17).

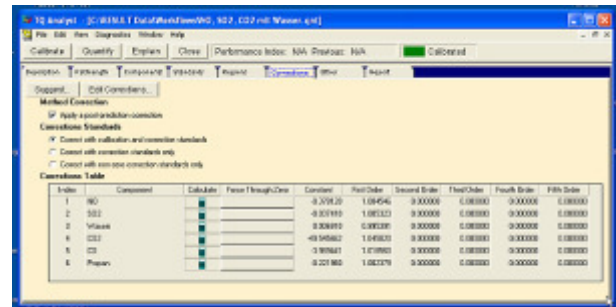
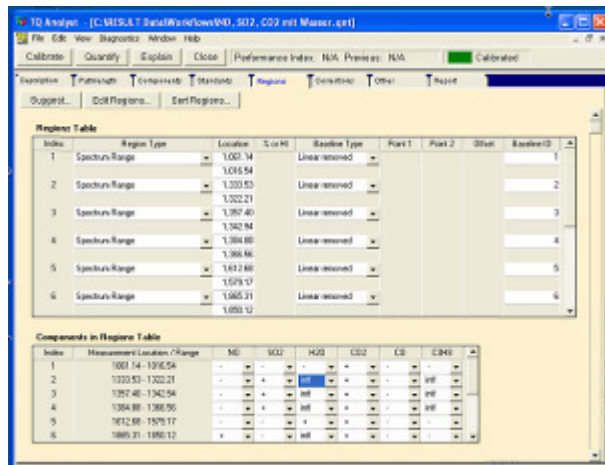


Abbildung 7-17 Festlegung der Störungsparameter. Abbildung 7-18 Festlegung der Korrekturfaktoren.

Wenn die Zuordnung der Komponenten zu ihren Wellenbereichen erledigt ist, folgt die Anpassung der Korrekturfaktoren über den Reiter „Corrections“ (Abbildung 7-18).

Der einfachste Weg ist hier, sich die Korrekturen vorschlagen zu lassen und sie anschließend zu editieren. Über „Edit corrections“ gelangt man zu den vorgeschlagenen Kalibrierkurven (Abbildung 7-19).

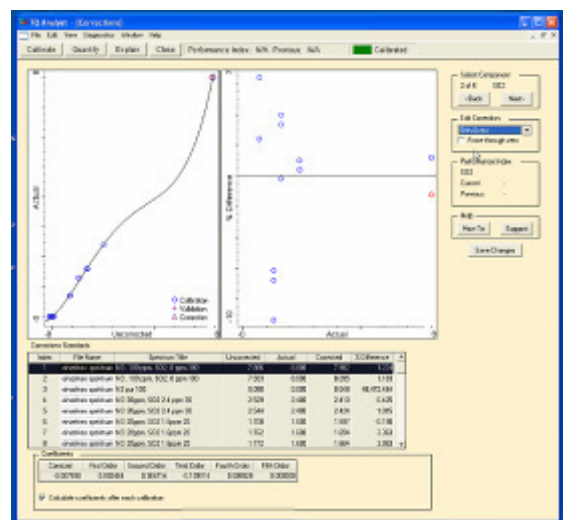
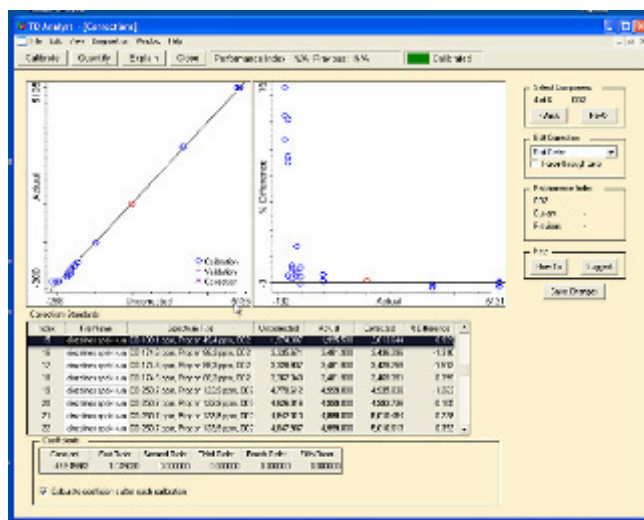


Abbildung 7-19 Beispiel einer guten Kalibriergeraden.

Abbildung 7-20 Beispiel einer schlechten Kalibriergeraden.

Ein Beispiel zeigt CO₂ und alle Kalibrierspektren, die für die Ermittlung der Konzentration herangezogen werden. Wenn die Kalibriergerade die Messwerte nicht gut abdeckt, besteht die Möglichkeit, auch Korrekturen höherer Ordnung durch die Messwerte zu legen. Hierbei sollte man aber von Korrekturen höher als 2. Ordnung Abstand halten und gegebenenfalls die Kalibrierspektren erneut aufnehmen (Abbildung 7-20).

Wenn alle Komponenten quantifiziert sind und die Kalibrierung abgeschlossen ist, kann die Methode abgespeichert werden.

Schritt 3: Einen Workflow zur quantitativen Analyse erstellen

Das Vorgehen zur Erstellung dieses Workflows erfolgt analog zur Erstellung des Workflows für die Kalibrierspektren. Unterschiede liegen hier in der Art der Hintergrundmessung der Speicherung. Für die quantitative Analyse werden die aufgenommen Spektren nach der Auswertung gelöscht, da während eines Messlaufs über Nacht mehr als 30.000 Spektren anfallen. Eine Hintergrundmessung mit 64 Spektren wird hier nur zu Beginn des Messlaufs durchgeführt, zur Bestimmung der Konzentrationen innerhalb der Messzelle wird immer nur ein Spektrum verwendet. Dieses Vorgehen ergibt den folgenden Ablaufbaum (Abbildung 7-21):

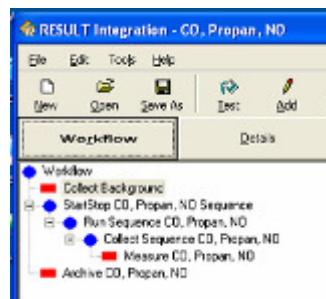


Abbildung 7-21 Ablaufbaum für die durchgeführten Messungen.

„Collect Background“ steht für die bereits erwähnte Hintergrundmessung und wird genau so wie oben beschrieben durchgeführt. „StartStop CO, ...“ erzeugt einen Benutzerdialog zum Starten und Stoppen der eigentlichen Messung.

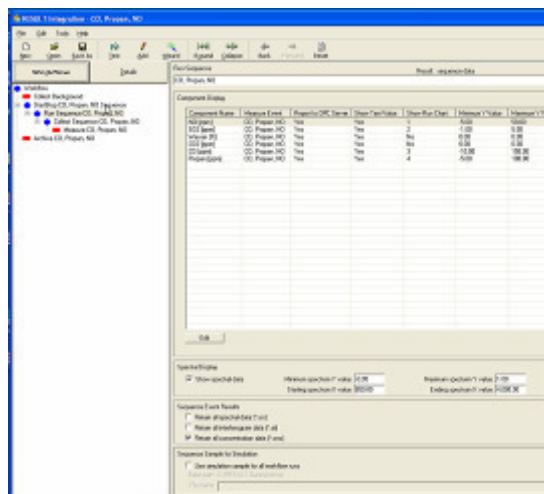


Abbildung 7-22 Festlegen, dass die Spektren verworfen und nur die ermittelten Konzentrationen selbst gespeichert werden.

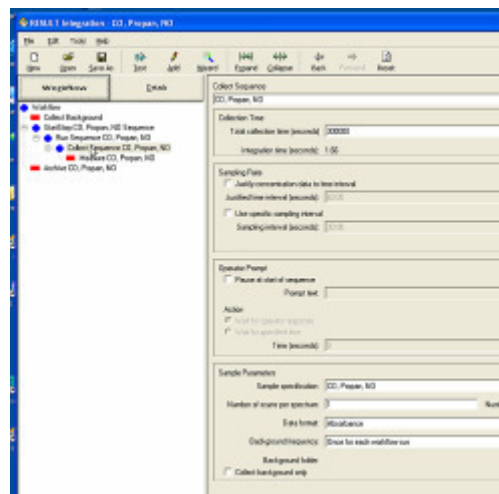


Abbildung 7-23 Festlegen der maximalen Dauer einer Messung.

„Run Sequence CO,...“ gibt die genaueren Parameter der Messung an. Ein Haken bei ‚Retain all concentration data‘ stellt sicher, dass die gemessenen Konzentrationen nur als Text-Datei

gespeichert und die Spektren selbst verworfen werden (Abbildung 7-22). Unter „Collect sequence“ werden die Dauer der Messung und die Anzahl der Spektren für eine Messung festgelegt (Abbildung 7-23). „Measure“ legt schließlich fest, nach welcher Methode und welche Komponenten während der Messung bestimmt werden (Abbildung 7-24).

Zu guter letzt müssen die gesammelten Ergebnisse auch abgespeichert werden. Dies geschieht nach dem Beenden der Messung mittels „Archive“ (Abbildung 7-25).

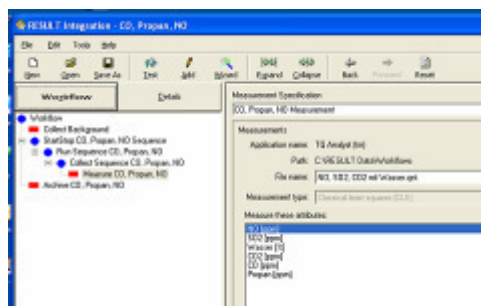


Abbildung 7-24 Festlegen der aufzuzeichnenden Komponenten.

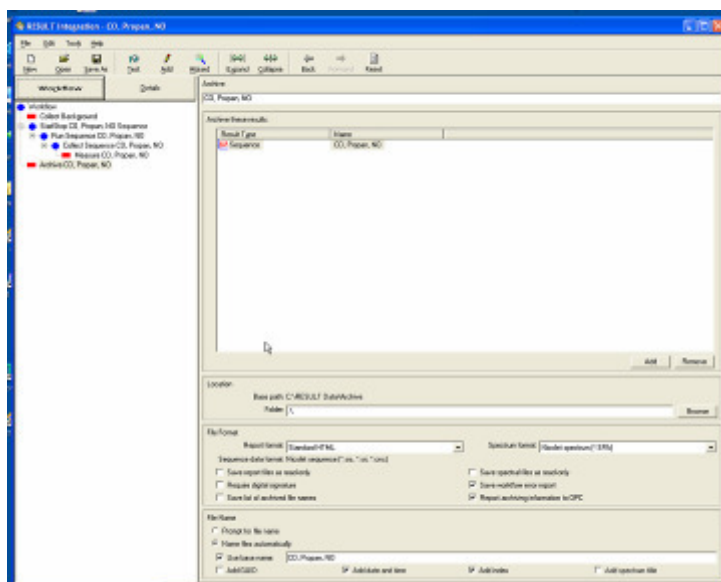


Abbildung 7-25 Festlegen wo und wie die Ergebnisse gespeichert werden

(c) Präparationsmakro

Mit Hilfe der Datei „Präparation v2.xls“ können die benötigten Mengen an Precursor, Träger und Wasser zur Verdünnung der Precursoren für eine gewünschte Menge Katalysator berechnet werden.

gewünschter Kat [g]	benötigter Träger [g]
5	4,925
Metallgehalt [wt%]	Precursor [ml]
1,5	0,3187
Precursor Nr.	Zusätzliches Wasser [ml]
1	4,2861
Pt-A Charge 1	Precursor für Metallgehalt [g]
	0,4899
Porenvolumen [ml/g]	LM Porenvolumen
0,935	4,6049
	benötigtes Metall [g]
	0,075

Nr.	Precursor	wt% Metall	mL/g	g/ml
1	Pt-A Charge 1		0,6507	1,5369
2	Pt-B		0,8214	1,2174
3	Pt-C		0,8822	1,1335
4	Pt-A Charge 2		0,6504	1,5376

(d) Automatisierte Auswertung

In einer ersten Ausbaustufe war vorgesehen, die vom FT-IR-Gerät gemessenen Konzentrationen über einen so genannten OPC-Server direkt in die Steuerungssoftware des Reaktorsystems zu übermitteln. Dadurch war es jedoch nicht möglich, die Rohdaten der Messungen für eine eventuelle notwendige manuelle Auswertung zu speichern. Die gemessenen Spektren werden nach der Berechnung der Konzentrationen der zu beobachtenden Komponenten aus Speicherplatzgründen verworfen. Gegen die direkte Übernahme der Messergebnisse aus dem OPC-Server in die Steuerungssoftware sprach auch die Instabilität des Selbigen, die Software stürzte bei aktiviertem OPC-Server nicht reproduzierbar ab.

Alle verwendeten Geräte legen ihre gemessenen Werte in durch Microsoft-Excel einlesbare Text-Dateien ab. Auf Basis von „Microsoft Visual Basic for Applications“ (VBA) wurde deshalb ein Skript entwickelt, welches die Auswertung automatisiert.

Hierzu wurde ein Skript unter Excel entwickelt, welches alle benötigten Daten einliest, auf eine gemeinsame Zeitbasis bezieht, die benötigten Werte für die Bestimmung der Light-Off-Temperaturen zusammensucht und diese abschließend berechnet und in Tabellen und Diagrammen zusammenfasst. Das Skript geht folgendermaßen vor:

- Zuerst müssen Namen für die in den Reaktoren 1 bis 5 vorliegenden Katalysatoren eingegeben werden.
- Die Speicherorte und Dateinamen der benötigten Dateien (Daten des FT-IR, Temperaturdaten der Steuerungssoftware und die Umschaltzeitpunkte des Ventils) werden geöffnet.
- Zunächst werden alle Datensätze auf eine gemeinsame Zeitbasis gebracht, hier wird die Zeit seit Mitternacht bis zum Startzeitpunkt in Sekunden gewählt. Wenn die Messung also gegen 17 Uhr gestartet wird, startet die Messung bei ~62000 Sekunden. Hier könnte ein Problem auftreten, wenn der Startzeitpunkt des FT-IR z.B. Montag, 23.55 Uhr und der der Steuerungssoftware Dienstag, 00.05 Uhr ist. Dies wird jedoch in der Praxis nicht auftreten.
- In der Datei mit den Umschaltzeitpunkten („TIM-Datei“) werden die Zeitfenster der Temperaturrampen gesucht. Re1 steht beispielsweise für den Start der Temperaturrampe von Reaktor 1, die folgende Zeile mit By2 steht für das Umschalten des des Ventils auf den Bypass vor Reaktor 2 und somit auch für das Ende der Heizrampe von Reaktor 1.
- Mit den ermittelten Zeitfenstern für die Heizrampen wird in den Daten des FT-IR nach den Zeitpunkten mit 10, 50 und 90% Umsatz von CO und Propan gesucht. Da es unwahrscheinlich ist genau einen Punkt mit zum Beispiel 50% Umsatz zu finden kann

dem Skript ein Bereich (z.B. 40 ppm bis 60 ppm CO) vorgegeben werden. Durch diesen Bereich wird eine Gerade gelegt und der Zeitpunkt mit 50% Umsatz interpoliert.

- Mit diesem ermittelten Zeitpunkt wird in den Temperaturdaten der Steuerungssoftware nach der Light-Off-Temperatur gesucht. Auch hier wird in den seltensten Fällen der genau passende Zeitpunkt in den Daten zu finden sein. Deshalb wird durch mehrere Punkte vor und hinter dem ermittelten Zeitpunkt eine Gerade gelegt und die Light-Off-Temperatur für den benötigten Zeitpunkt rückgerechnet.
- Die ermittelten Light-Off-Temperaturen und die bei deren Bestimmung durch Geradengleichungen anfallenden Bestimmtheitsmaße werden in eine Tabelle übertragen und grafisch aufgearbeitet.
- Bestimmte Light-Off-Temperaturen, bei denen das Bestimmtheitsmaß der Geradengleichungen unter einem vorher festgelegten Wert liegt, werden zur näheren Begutachtung noch separat dargestellt.

(e) Parameter der Selbstoptimierung der Heizregler

Größe	Einstellung
Setpoint 1	70
Setpoint 2	500
C111	043
C112	0
C113	10
C114	0
C115	1
C116	0
C117	4
C118	4
C120	0
SPL	0
SPH	600
OPPS	0
Pb 1	17
dt	4
Rt	14
CY	1.0
HYSI	1
Y0	0
Y1	100
Y2	-100
dF	0,9
RASD	143

7.3 Charakterisierung

(a) Chemisorption

Tabelle 7-2 Ergebnisse der Chemisorptionsmessungen.

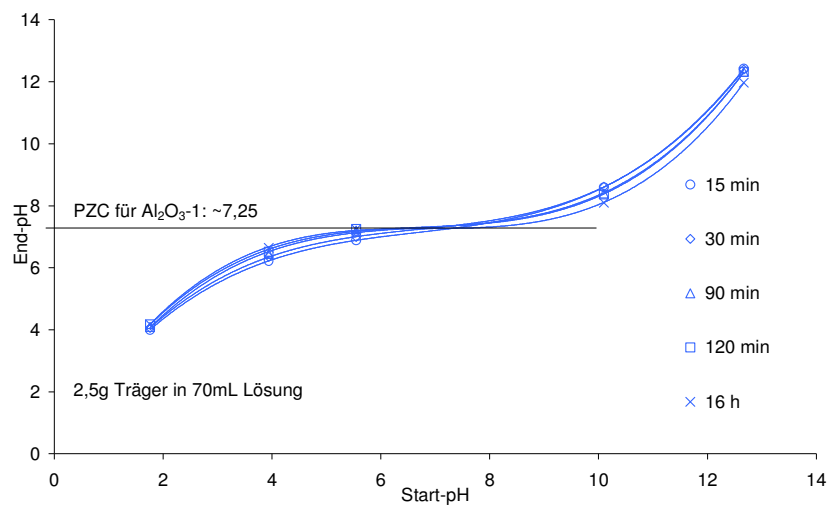
Precursor	5 Gew.-%		3 Gew.-%		2 Gew.-%	
	manuell	Software	Partikeldurchmesser [nm]		manuell	Software
Pt-A	1,72	1,79	1,13	1,13	1,92	1,88
Pt-B	4,62	15,90	3,42	51,16	2,19	24,90
Pt-C	2,93	1,41	2,51	3,63	2,65	2,52

(b) ICP-OES

Tabelle 7-3 Ergebnisse der ICP-OES-Messungen.

Probe	Bestimmte Elemente	Einzelbestimmung	Doppelbestimmung
		[Gew.-%]	[Gew.-%]
Referenzkat	Pt	1,40	1,43
K008g	Pt	2,51	2,51
K009f	Pt	2,44	2,43
K0013 b	Pt	1,41	1,42
	Al	51,0	51,17
K0015b	Pt	1,45	1,44
	Al	50,64	48,97
K0010b	S	0,72	0,70
	Pt	1,43	1,41

(c) PZC

Abbildung 7-26 PZC für $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1}$.

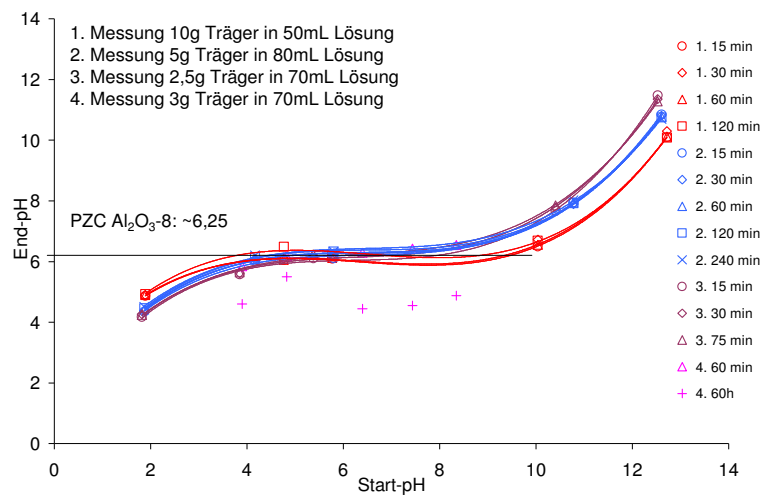


Abbildung 7-27 PZC für Al_2O_3 -8.

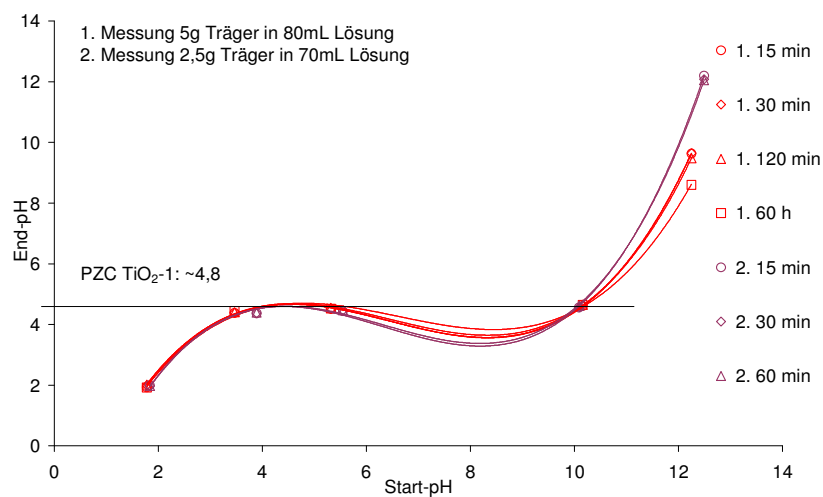


Abbildung 7-28 PZC für Al_2O_3 -8.

(d) BET

Tabelle 7-4 BET-Messungen der verwendeten Träger

Träger	Al_2O_3 -...						CeO_2 -1	TiO_2 -1	ZrO_2 -2
	...1	...2	...3	...4	...5	...8			
BET [m^2/g]	154	139	155	147	72	348	131	102	106

(e) TEM-Aufnahmen und Partikelgrößenverteilungen

Tabelle 7-5 Übersicht über die aufgenommenen TEM-Bilder.

	Bildnummer	Vergrößerung [k]	Bemerkung
K0013a Einbau	0514	590	HR-Übersicht 1
	0515	1150	evtl. kleine Pt-Nanopartikel am Kornrand
	0516	470	HR-Übersicht 2
	0517	1650	sehr kleiner Pt-Nanopartikel
	0518	84	LR-Übersicht 1
	0519	84	LR-Übersicht 2
K0015a Einbau	0520	590	HR-Übersicht 1
	0521	105	LR-Übersicht 1
	0522	44	LR-Übersicht 2
	0523	470	HR-Übersicht 2: auch kleine Platin-Nanopartikel sind enthalten
	0524	61	LR-Übersicht 3
	0525	61	LR-Übersicht 4
K0013a Ausbau	0526	590	HR-Übersicht 1
	0527	1150	evtl. kleinere Partikel im Hintergrund, oder aber Moire durch übereinander liegende Partikel
	0528	195	HR-Übersicht 2
	0529	195	HR-Übersicht 3
	0530	1150	HR-Übersicht 4
	0531	1150	Schöner Partikel
	0532	105	LR-Übersicht 1
	0533	105	LR-Übersicht 2
K0015a Ausbau	0534	1150	Aufsitzender Pt-Nanopartikel
	0535	1150	evtl. Partikel in Trägerbucht
	0536	470	Gefleckter Träger
	0537	61	Große Pt-Partikel sehr häufig
	0538	24	LR-Übersicht

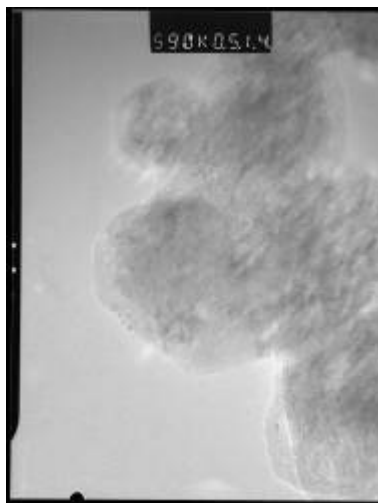


Abbildung 7-29 Bild 0514.

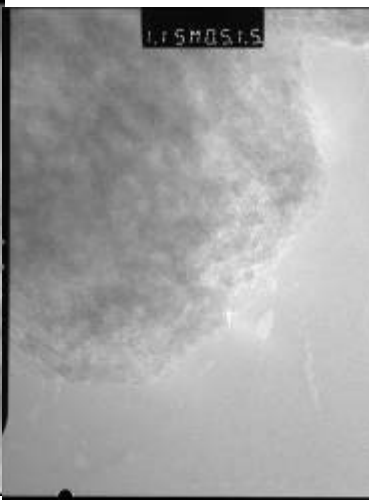


Abbildung 7-30 Bild 0515.

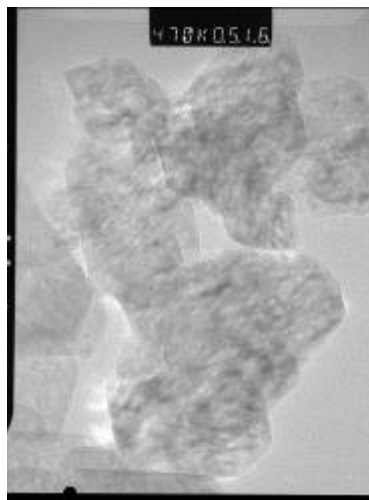


Abbildung 7-31 Bild 0516.

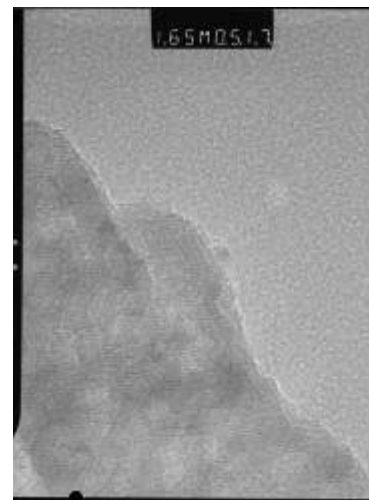


Abbildung 7-32 Bild 0517.

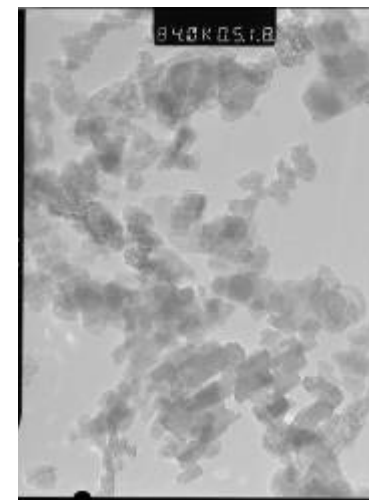


Abbildung 7-33 Bild 0518.

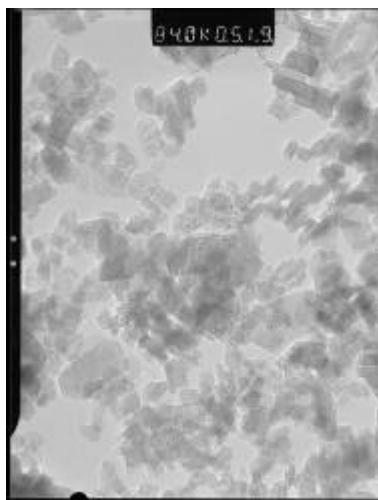


Abbildung 7-34 Bild 0519.

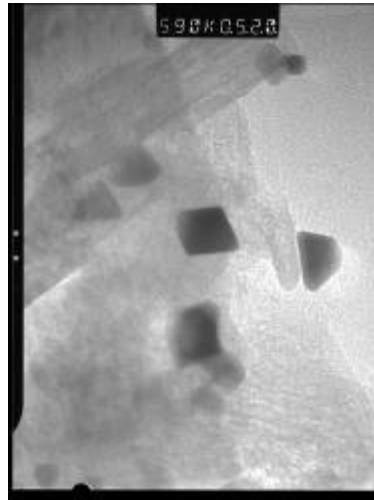


Abbildung 7-35 Bild 0520.

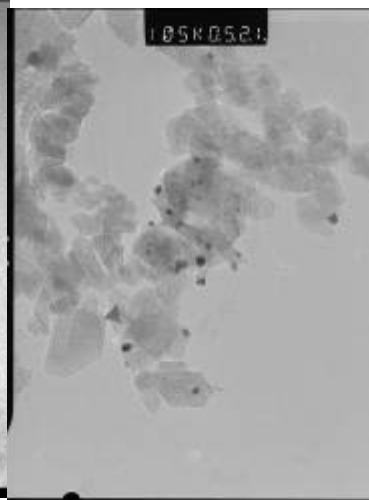


Abbildung 7-36 Bild 0521.

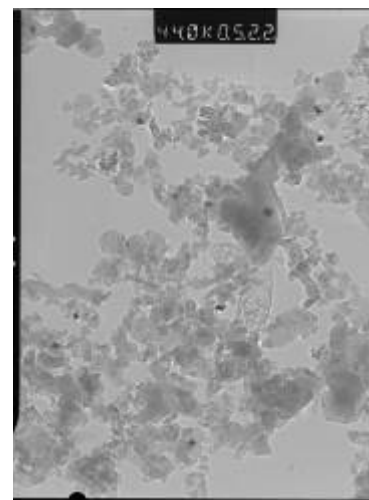


Abbildung 7-37 Bild 0522.

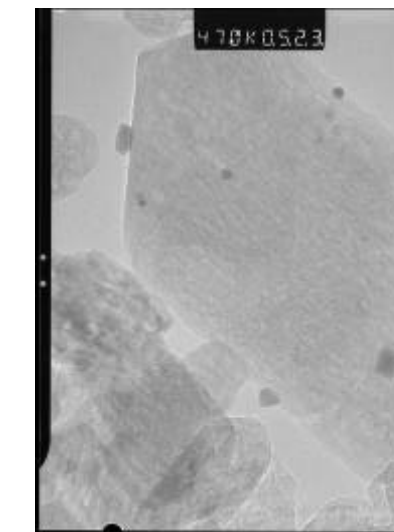


Abbildung 7-38 Bild 0523.

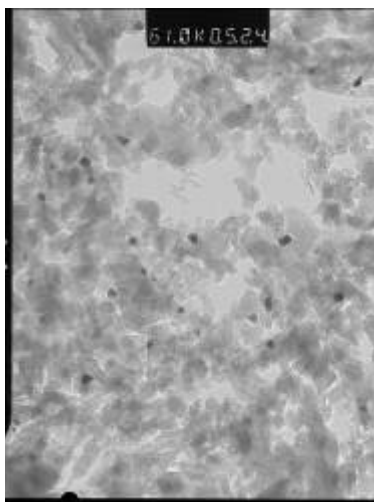


Abbildung 7-39 Bild 0524.

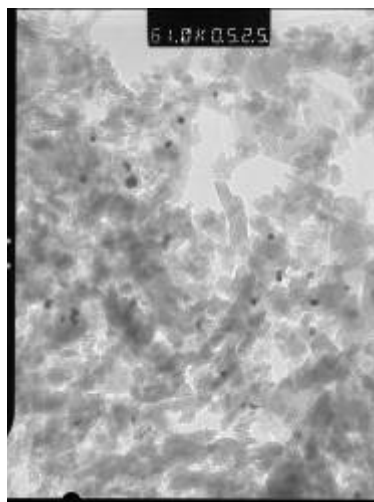


Abbildung 7-40 Bild 0525.

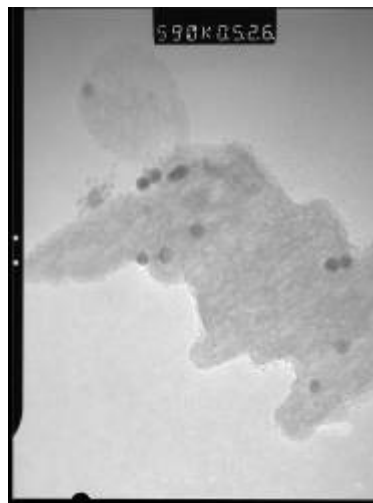


Abbildung 7-41 Bild 0526.

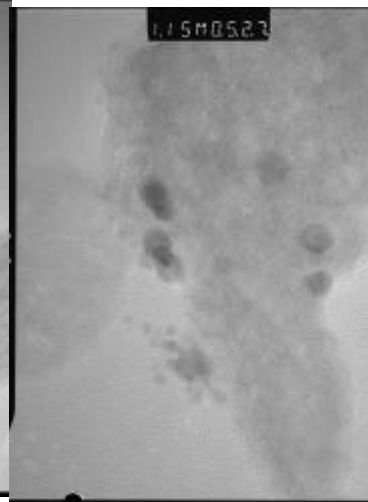


Abbildung 7-42 Bild 0527.

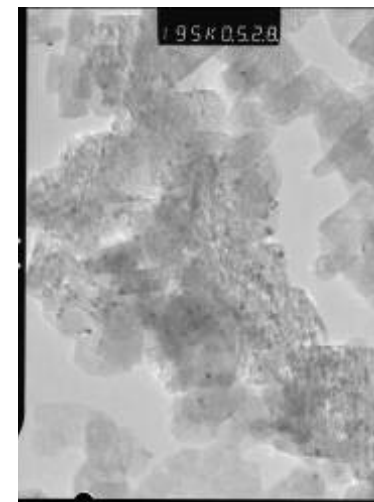


Abbildung 7-43 Bild 0528.

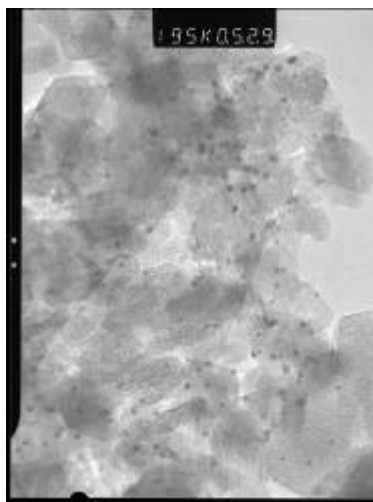


Abbildung 7-44 Bild 0529.

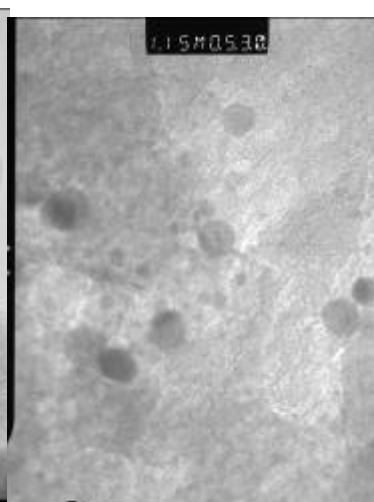


Abbildung 7-45 Bild 0530.

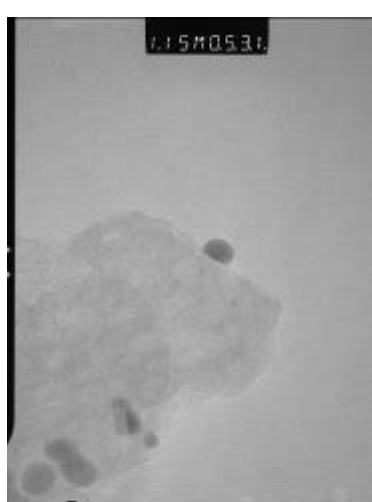


Abbildung 7-46 Bild 0531.

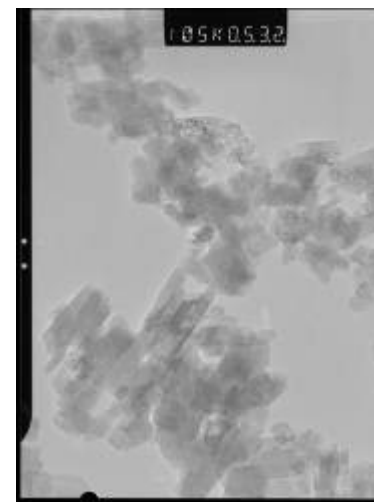


Abbildung 7-47 Bild 0532.

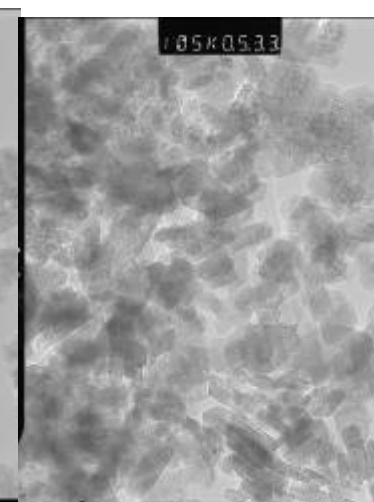


Abbildung 7-48 Bild 0533.

Anhang

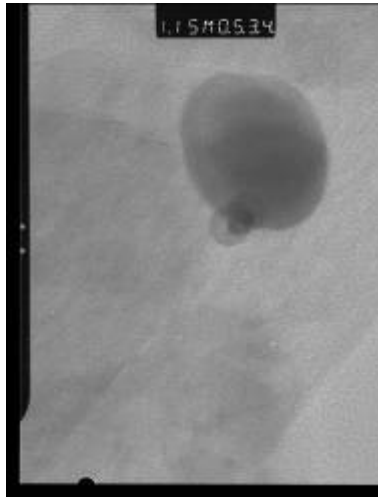


Abbildung 7-49 Bild 0534.

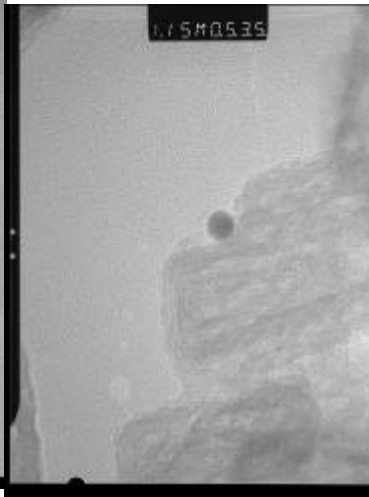


Abbildung 7-50 Bild 0535.

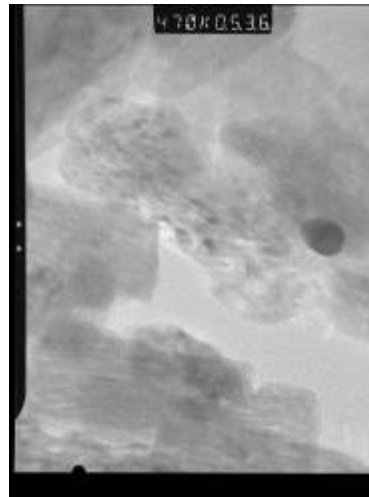


Abbildung 7-51 Bild 0536.

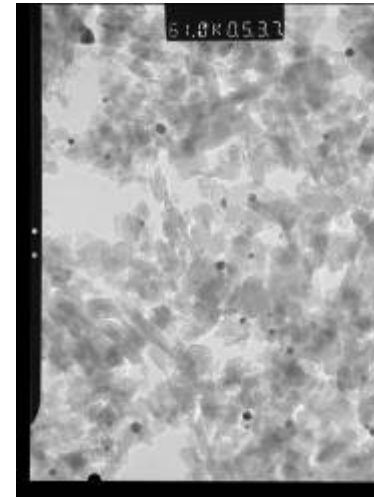


Abbildung 7-52 Bild 0537.

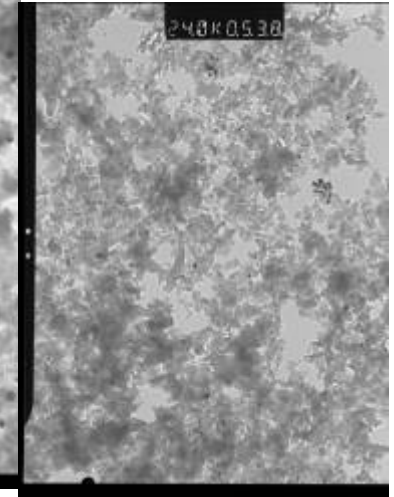


Abbildung 7-53 Bild 0538.

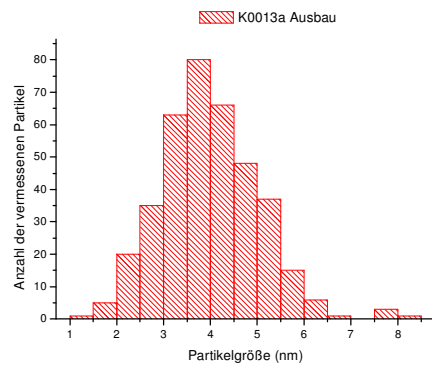


Abbildung 7-54 Partikelgrößenverteilung für die Ausbauprobe von K0013a (Aufnahmen 0526-0533).

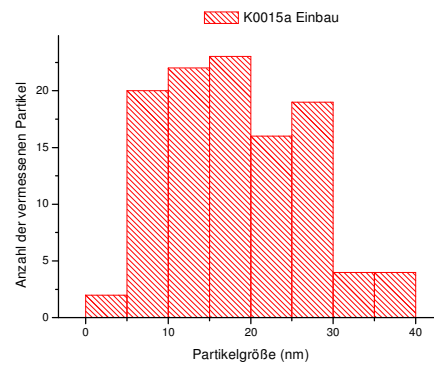


Abbildung 7-55 Partikelgrößenverteilung für die Einbauprobe von K0015a (Aufnahmen 0520-0525).

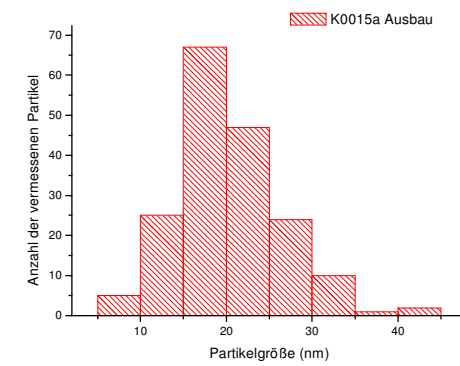


Abbildung 7-56 Partikelgrößenverteilung für die Ausbauprobe von K0015a (Aufnahmen 0534-0538).

7.4 Präparierte Katalysatoren

In der unten dargestellten Tabelle werden nur die in präparierten Katalysatoren erwähnt, die in dieser Arbeit verwendet wurden.

Tabelle 7-6 präparierte Katalysatoren die in der Arbeit verwendet wurden

Katalysator	Vorläufer	Gew.-%	Träger	Methode	Menge [g]	Trocknen	Kalzinieren			
							Name	Rampe [K/min]	Endtemp. [°C]	Haltezeit [h]
K001	Pt-C	1,5	Al ₂ O ₃ -7	IW	5	Zimmertemp	K001a	3	550	3
K002	Pt-C	1,5	Al ₂ O ₃ -7	IW	5	Zimmertemp	K002a	6	550	3
K003	Pt-A	2,5	Al ₂ O ₃ -1	IW	5	Zimmertemp	K003a/b	6	550	3
K004	Pt-A	2,5	Al ₂ O ₃ -2	IW	5	Zimmertemp	K004a	6	550	3
K005	Pt-A	2,5	Al ₂ O ₃ -5	IW	5	Zimmertemp	K005a	6	550	3
K006	Pt-A	2,5	Al ₂ O ₃ -4	IW	5	Zimmertemp	K006a	6	550	3
K007	Pt-A	2,5	Al ₂ O ₃ -3	IW	5	Zimmertemp	K007a	6	550	3
K008	Pt-A	2,5	Al ₂ O ₃ -1	IW	10	Zimmertemp	K008a-z/za-zd	6	550	3
K009	Pt-A	2,5	Al ₂ O ₃ -1	IW	10	Zimmertemp	K009a-t	12	550	3
K0010	Pt-A	1,5	Al ₂ O ₃ -1	IW	5,5	Zimmertemp	K0010a-e	6	550	3
K0011	Pt-C	1,5	Al ₂ O ₃ -1	IW	5,5	Zimmertemp	K0011a-e	6	550	3
K0012	Pt-B	1,5	Al ₂ O ₃ -1	IW	5,5	Zimmertemp	K0012a-e	6	550	3
K0013	Pt-A	1,5	Al ₂ O ₃ -5	IW	3,2	Zimmertemp	K0013a	6	550	3
K0014	Pt-C	1,5	Al ₂ O ₃ -5	IW	3,2	Zimmertemp	K0014a	6	550	3
K0015	Pt-B	1,5	Al ₂ O ₃ -5	IW	3,2	Zimmertemp	K0015a	6	550	3
K0016	Pt-A	1,5	Al ₂ O ₃ -1	IW	5,5	Zimmertemp	K0016a	6	550	3
K0017	Pt-C	1,5	Al ₂ O ₃ -1	IW	5,5	Zimmertemp	K0017a	6	550	3
K0018	Pt-B	1,5	Al ₂ O ₃ -1	IW	5,5	Zimmertemp	K0018a	6	550	3
K0019	Pt-A	1,5	Al ₂ O ₃ -2	IW	3,2	Zimmertemp	K0019a/b	6	550	3
K0020	Pt-C	1,5	Al ₂ O ₃ -2	IW	3,2	Zimmertemp	K0020a-e	6	550	3
K0021	Pt-B	1,5	Al ₂ O ₃ -2	IW	3,2	Zimmertemp	K0021a	6	550	3
K0022	Pt-A	1,5	Al ₂ O ₃ -4	IW	3,5	Zimmertemp	K0022a	6	550	3
K0023	Pt-C	1,5	Al ₂ O ₃ -4	IW	3,5	Zimmertemp	K0023a	6	550	3
K0024	Pt-B	1,5	Al ₂ O ₃ -4	IW	3,5	Zimmertemp	K0024a	6	550	3
K0025	Pt-A	1,5	Al ₂ O ₃ -3	IW	3,5	Zimmertemp	K0025a	6	550	3

Anhang

Katalysator							Kalzinieren			
Katalysator	Vorläufer	Gew.-%	Träger	Methode	Menge [g]	Trocknen	Name	Rampe [K/min]	Endtemp. [°C]	Haltezeit [h]
K0026	Pt-C	1,5	Al ₂ O ₃ -3	IW	3,5	Zimmertemp	K0026a	6	550	3
K0027	Pt-B	1,5	Al ₂ O ₃ -3	IW	3,5	Zimmertemp	K0027a	6	550	3
K0028	Pt-A	1,5	Al ₂ O ₃ -8	IW	3,5	Zimmertemp	K0028a	6	550	3
K0029	Pt-C	1,5	Al ₂ O ₃ -8	IW	3,5	Zimmertemp	K0029a	6	550	3
K0030	Pt-B	1,5	Al ₂ O ₃ -8	IW	3,5	Zimmertemp	K0030a	6	550	3
K0031	Pt-A	1,5	TiO ₂ -1	IW	3,5	Zimmertemp	K0031a	6	550	3
K0032	Pt-C	1,5	TiO ₂ -1	IW	3,5	Zimmertemp	K0032a	6	550	3
K0033	Pt-B	1,5	TiO ₂ -1	IW	3,5	Zimmertemp	K0033a	6	550	3
K0034	Pt-A	1,5	Al ₂ O ₃ -6	IW	3,5	Zimmertemp	K0034a	6	550	3
K0035	Pt-C	1,5	Al ₂ O ₃ -6	IW	3,5	Zimmertemp	K0035a	6	550	3
K0036	Pt-B	1,5	Al ₂ O ₃ -6	IW	3,5	Zimmertemp	K0036a	6	550	3
K0037	Pt-A	1,5	ZrO ₂ -2	IW	5	Zimmertemp	K0037a	6	550	3
K0038	Pt-A	1,5	Al ₂ O ₃ -1	IMP	2,5	Zimmertemp	K0038a	6	550	3
K0039	Pt-A	1,5	Al ₂ O ₃ -1	IMP	2,5	Zimmertemp	K0039a	6	550	3
K0040	Pt-A	1	Al ₂ O ₃ -1	IW	2	Zimmertemp	K0040a	6	550	3
K0041	Pt-B	1	Al ₂ O ₃ -1	IW	2	Zimmertemp	K0041a	6	550	3
K0042	Pt-C	1	Al ₂ O ₃ -1	IW	2	Zimmertemp	K0042a	6	550	3
K0043	Pt-A	0.5	Al ₂ O ₃ -1	IW	2	Zimmertemp	K0043a	6	550	3
K0044	Pt-B	0.5	Al ₂ O ₃ -1	IW	2	Zimmertemp	K0044a	6	550	3
K0045	Pt-C	0.5	Al ₂ O ₃ -1	IW	2	Zimmertemp	K0045a	6	550	3
K0046	Pt-A	0.75	Al ₂ O ₃ -1	IW	2	Zimmertemp	K0046a	6	550	3
K0047	Pt-B	0.75	Al ₂ O ₃ -1	IW	2	Zimmertemp	K0047a	6	550	3
K0048	Pt-C	0.75	Al ₂ O ₃ -1	IW	2	Zimmertemp	K0048a	6	550	3
K0049	Pt-A	1,5	Al ₂ O ₃ -1	IW	1,5	Mikrowelle, 150W, 15 Min.	K0049a	6	550	3
K0050	Pt-B	1,5	Al ₂ O ₃ -1	IW	1,5	Mikrowelle, 150W, 15 Min.	K0050a	6	550	3
K0051	Pt-C	1,5	Al ₂ O ₃ -1	IW	1,5	Mikrowelle, 150W, 15 Min.	K0051a	6	550	3
K0052	Pt-A	1,5	Al ₂ O ₃ -8	IW	1,5	Mikrowelle, 150W, 15 Min.	K0052a	6	550	3
K0053	Pt-B	1,5	Al ₂ O ₃ -8	IW	1,5	Mikrowelle, 150W, 15 Min.	K0053a	6	550	3
K0054	Pt-C	1,5	Al ₂ O ₃ -8	IW	1,5	Mikrowelle, 150W, 15 Min.	K0054a	6	550	3
K0055	Pt-A	1,5	TiO ₂ -1	IW	1,5	Mikrowelle, 150W, 15 Min.	K0055a	6	550	3
K0056	Pt-B	1,5	TiO ₂ -1	IW	1,5	Mikrowelle, 150W, 15 Min.	K0056a	6	550	3

Anhang

Fortsetzung von Tabelle 7-6, Seite 181

Katalysator	Vorläufer	Gew.-%	Träger	Methode	Menge [g]	Trocknen	Kalzinieren	Rampe [K/min]	Endtemp. [°C]	Haltezeit [h]
							Name			
K0057	Pt-C	1,5	TiO2-1	IW	1,5	Mikrowelle, 150W, 15 Min.	K0057a	6	550	3
K0062	Pt-A	1,5	ZrO2-1	IW	2,5	Zimmertemp	K0062a	6	550	3
K0063	Pt-B	1,5	ZrO2-1	IW	2,5	Zimmertemp	K0063a	6	550	3
K0064	Pt-C	1,5	ZrO2-1	IW	2,5	Zimmertemp	K0064a	6	550	3
K0065	Pt-A	5	Al2O3-1	IW	5	Zimmertemp	K0065a	6	550	3
K0066	Pt-A	3	Al2O3-1	IW	5	Zimmertemp	K0066a	6	550	3
K0067	Pt-A	2	Al2O3-1	IW	5	Zimmertemp	K0067a	6	550	3
K0068	Pt-C	5	Al2O3-1	IW	5	Zimmertemp	K0068a	6	550	3
K0069	Pt-C	3	Al2O3-1	IW	5	Zimmertemp	K0069a	6	550	3
K0070	Pt-C	2	Al2O3-1	IW	5	Zimmertemp	K0070a	6	550	3
K0071	Pt-B	5	Al2O3-1	IW	5	Zimmertemp	K0071a	6	550	3
K0072	Pt-B	3	Al2O3-1	IW	5	Zimmertemp	K0072a	6	550	3
K0073	Pt-B	2	Al2O3-1	IW	5	Zimmertemp	K0073a	6	550	3
K0074	Pt-A	1,5	Al2O3-1	Fällung BaOH	5	Zimmertemp	K0074a	6	550	3
K0075	Pt-A	1,5	Al2O3-1	Fällung BaOH	5	Zimmertemp	K0075a	6	550	3
K0076	Pt-A	1,5	Al2O3-4	Fällung BaOH	5	Zimmertemp	K0076a	6	550	3
K0077	Pt-A	1,5	Al2O3-3	Fällung BaOH	5	Zimmertemp	K0077a	6	550	3
K0078	Pt-A	1,5	Al2O3-8	Fällung BaOH	5	Zimmertemp	K0078a	6	550	3
K0079	Pt-A	1,5	Al2O3-9	Fällung BaOH	5	Zimmertemp	K0079a	6	550	3
K0080	Pt-A	1,5	TiO2-1	Fällung BaOH	5	Zimmertemp	K0080a	6	550	3

8 Literatur

- 1 Kraftfahrtbundesamt, Gesamtübersicht über die Entwicklung des Bestandes an Kraftfahrzeugen und Kraftfahrzeuganhängern 2003 bis 2007, Stand Februar 2007, **2007**, 12.
- 2 DIW, Demografischer Wandel und Mobilität Ergebnisbericht August 2005 Grundlagenstudie für das Bundesministerium für Verkehr-, Bau und Wohnungswesen, **2005**.
- 3 Quelle: Kraftfahrtbundesamt, **2007**.
- 4 Verband der Automobilindustrie (VDA), Statistiken zur Automobilproduktion, **2007**
<http://www.vda.de/de/aktuell/statistik/jahreszahlen/automobilproduktion/index.html>
<http://www.vda.de/de/aktuell/statistik/jahreszahlen/export/index.html>
- 5 Greenpeace Magazin Ausgabe 2, **2006**.
- 6 Broschüre „Erneuerbare Energien in Zahlen - Nationaler und Internationale Entwicklung“, Mai **2006**.
- 7 Informationsbroschüre der MSI Motor Service International GmbH, Ölverbrauch und Ölverlust, Stand : 3/**2005**.
- 8 J. Stetter, N. Forster, J. Ghandhi, D. Foster, The Impact of Oil Consumption Mechanisms on Diesel Exhaust Particle Size Distributions and Detailed Exhaust Chemical Composition, 2003 Diesel Engine-Efficiency and Emissions Research (DEER) Conference.
- 9 S. A. G. Watson, W. Huang, V. W. Wong, Correlations Between Metallic Lubricant Additive Species in the Ring Pack and Ash Emissions and Their Dependence on Crankcase Oil Properties, 2006 Diesel Engine-Efficiency and Emissions Research (DEER) Conference.
- 10 S. D. Whitacre, The Impact of Lubricant on Emissions from a Medium-Duty Diesel Engine APBF-DEC Lubricants Project, National Renewable Energy Lab, 2002 Diesel Engine-Efficiency and Emissions Research (DEER) Conference.
- 11 J. Perezi, S. Whitacre, Natural Oils – The Next Generation of Diesel Engine Lubricants, 2002 Diesel Engine-Efficiency and Emissions Research (DEER) Conference.
- 12 B. Bunting, K. More, S. Lewis, T. Toops, Exhaust Phosphorous Chemistry and Catalyst Poisoning, 2004 Diesel Engine-Efficiency and Emissions Research (DEER) Conference.
- 13 Rodica A. Baranescu, Fuels and Lubricants to support Advanced Diesel Engine Technology, 2005 Diesel Engine-Efficiency and Emissions Research (DEER) Conference.
- 14 J. Kaspar, P. Fornasiero, N. Hickey, *Cat. Today*, **2003**, 77, 419-449.
- 15 Quelle: Kraftfahrtbundesamt, Zulassungen Januar 2007, **2007**.
- 16 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 6th Edition, **2002**.
- 17 Daten erhältlich von: <http://www.bundesumweltamt.de>, <http://www.dieselnat.com>, <http://de.wikipedia.org>,
<http://europa.eu/scadplus/leg/de/lvb/l21047.htm>, Stand **2007**.
- 18 Hollemann, Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Auflage, **1995**, 864-865.
- 19 CD Römpp, Römpp Lexikon der Chemie Version 2.0
- 20 <http://de.wikipedia.org/wiki/Smog>, abgerufen 2007-10-30.
- 21 <http://goldbook.iupac.org/>
- 22 Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitsschutz, Gefahrstoffdatenbank GESTIS,
<http://www.hvbg.de/d/bia/gestis/stoffdb/index.html>, Stand Juli 2007.
- 23 W. Maus, R. Brück, Die Abgasnachbehandlung für Nutzfahrzeuge – Technologien und Strategien für die Zukunft, EMITEC GmbH, **2007**.
- 24 B. Geringer - Kann die Verbrennungskraftmaschine durch alternative Kraftstoffe ihre Dominanz behalten? Shell Energie-Dialog, 2007-02-12, **2007**.
- 25 E. Tölkes - NOx-CO Diesel Emission Reduction Trade-off, xxx.
- 26 S. Hausberg – Vorlesung SS2003 - Emissionsproblematik von Strassenfahrzeugen, Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik, TU Graz, **2003**.
- 27 L. Doelph, D. Koester, M. Mitchell, "Oxidative automotive emission control catalysts – selected factors affecting catalyst activity", ACS Series 143, Catalysts for the Control of Automotive Pollutants, *American Chemical Society*, **1975**, 23-31.
- 28 R. Farrauto, R. Heck, S. Gulati, *Catalytic Air Pollution Control*, Wiley, Interscience, 2. Auflage, **1998**.
- 29 Prospekt der Firma Emitec.
- 30 E. Koberstein, H. Völker, *Chemie Ingenieur Technik*, **1978**, 50 (12), 905-910.
- 31 T. Bunluesin, R. J. Gorte, G. W. Graham, *Appl. Cat. B*, **1998**, 15, 107-114.
- 32 C. Hwang, C. Yeh, Q. Zhu, *Cat. Today*, **1999**, 51, 93-101.
- 33 S. Suhonen, M. Valden, M. Hietikko, R. Laitinen, A. Savimäki, M. Härkönen, *Appl. Catal. A*, **2001**, 218, 151ff.
- 34 S. Suhonen, M. Hietikko, R. Polvinen, M. Valden, R. Laitinen, K. Kallinen, M. Härkönen, *Surf. Interface Anal.*, **2002**, 34, 76ff.
- 35 H.C. Yao, S. Japar, M. Shelef, *J. Catal.*, **1977**, 50, 407ff.
- 36 J.G. Chen, M.L. Colaianni, P.J. Chen, J.T. Yates, G.B. Fisher, *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 5059ff.

- 37 Bild von der Webseite der Firma Emitec, <http://www.emitec.de>.
- 38 J. A. Sullivan, J. Cunningham, *Appl. Cat. B*, **1998**, *15*, 275-289.
- 39 T. Lanni, *Environmental Pollution*, **2003**, *123*, 427-437.
- 40 M. Shelef, *Chemical Reviews*, **1995**, *95*, 209-225.
- 41 Y. Wan, J. Ma, Z. Wang, W. Zhou, S. Kaliaguine, *J. of Cat.*, **2004**, *27*, 242-252.
- 42 M.V. Twigg, *Appl. Cat. B*, **2007**, *70*, 2-15.
- 43 A. Obuchi, I. Kaneko, J. Oi, A. Ohi, A. Ogata, G. R. Bamwenda, S. Kushiyaama, *Appl. Cat. B*, **1998**, *15*, 37-47.
- 44 V.I. Parvulescu, P. Grange, B. Delmon, *Cat. Today*, **1998**, *46*, 233-316.
- 45 A. Fritz, V. Pitchon, *Appl. Cat. B*, **1997**, *13*, 1-25.
- 46 G. Busca, M. A. Larrubia, L. Arrighi, G. Ramis, *Cat. Today*, **2005**, *107-108*, 139-148.
- 47 Z. Liu; S. I. Woo, *Cat. Reviews*, **2006**, *48*, 43-89.
- 48 M.D. Amiridis, T. Zhang, R.J. Farrauto, *Appl. Cat. B*, **1996**, *10*, 203-227.
- 49 R. Burch, D. Ottery, *Appl. Cat. B*, **1996**, *9*, L19-L24.
- 50 R. Burch, P. J. Millington, *Cat. Today*, **1996**, *29*, 37-42.
- 51 R. Burch, J.A. Sullivan, T.C. Watling, *Cat. Today*, **1998**, *42*, 13-23.
- 52 R. Burch, J.P. Breen, F.C. Meunier, *Appl. Cat. B*, **2002**, *39*, 283-303.
- 53 X. Wang, S.M. Sigmon, J. Spivey, H. Lamb, *Cat. Today*, **2004**, *96*, 11-20.
- 54 F. Garin, *Appl. Cat. A*, **2001**, *222*, 183-219.
- 55 R. Burch, T. C. Watling, *Catalysis Letters*, **1996**, *37*, 51-55.
- 56 R. M. Heck, *Cat. Today*, **1999**, *53*, 519-523.
- 57 B. Wen, Y. H. Yeoma, E. Weitz, W. M.H. Sachtler, *Appl. Cat. B*, **2004**, *48*, 125-131.
- 58 P. Zelenka, W. Cartellieri, P. Herzog, *Appl. Cat. B*, **1996**, *10*, 3-28.
- 59 J. Due-Hansen, A. L. Kustov, S. B. Rasmussen, R. Fehrmann, C. H. Christensen, *Appl. Cat.B*, **2006**, *66*, 161-167.
- 60 E. Seker, E. Gulari, R.H. Hammerle, C. Lambert, J. Leerat, S. Osuwan, *Appl. Cat. A*, **2002**, *226*, 183-192.
- 61 J.H. Bak, S.D. Yim, I.S. Nam, Y.S. Mok, J.H. Lee, B.K. Cho, S.H. Oh, *Topics in Cat.* **2004**, *30/31*, 37-41.
- 62 A. König, W. Held, T. Richter, *Topics in Cat.*, **2004**, *28(1-4)*, 99-103.
- 63 Volkswagen A.G., Bayer A.G., **1991**, DE 4105534.
- 64 W. Held, A. König, T. Richter, L. Puppe, *SAE Paper 900496*, **1990**.
- 65 M. Iwamoto, H. Yahiro, S. Shundo, Y.N. Mizuno, *Catalyst*, **1990**, *32*, 430ff.
- 66 H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito, *Appl. Cat.*, **1991**, *75*, L1-L8.
- 67 A. Obuchi, A. Ohi, M. Nakamura, A. Ogata, K. Mizuno, H. Ohuchi, *Appl. Cat. B*, **1993**, *2*, 71-80.
- 68 H. Akama, K. Matsushita, *Cat. Surv. from Japan*, **1999**, *3*, 139-146.
- 69 R. Burch, P.J. Millington, A.P. Walker, *Appl. Cat. B*, **1994**, *4*, 65-94.
- 70 R. Burch, *Pure and Appl. Chem.*, **1996**, *68(2)*, 377-385.
- 71 R. Burch, P.J. Millington, *Cat.Today*, **1995**, *26*, 185-206.
- 72 R. Burch, E. Halpin, J.A. Sullivan, *Appl. Cat. B*, **1998**, *17*, 115-129.
- 73 R. Burch, T. C. Watling, *Appl. Cat. B*, **1997**, *11*, 207-216.
- 74 R. Burch, T.C. Watling, *J. of Cat.*, **1997**, *169*, 45-54.
- 75 G. R. Bamwenda, A. Obuchi, A. Ogata, K. Mizuno, *Chem. Lett.*, **1994**, *11*, 2109ff.
- 76 D.K. Captain, M. Amiridis, *J. of Cat.*, **1999**, *184*, 377-389.
- 77 D.K. Captain, M. Amiridis, *J. of Cat.*, **2000**, *194*, 222-232.
- 78 T. Tanaka, T. Okuhura, M. Misono, *Appl. Cat. B*, **1994**, *4*, L1-L9.
- 79 P. Vernoux, A.-Y. Leinekugel-Le-Cocq, F. Gaillard, *J. of Catalysis*, **2003**, *219*, 247-257.
- 80 R. Burch, T. C. Watling, *Catalysis Letters*, **1997**, *43*, 19.
- 81 H. H. Ingelsten, M. Skoglundh, E. Fridell, *Appl. Cat. B*, **2003**, *41*, 287-300.
- 82 F. Basile, G. Fornasari, A. Grimandi, M. Livi, A. Vaccari, *Appl. Cat. B*, **2006**, *69*, 58-64.
- 83 H. Y. Huang, R. Q. Long, R. T. Yang, *Energy & Fuels*, **2001**, *15*, 205-213.
- 84 J.-M. Clacens, R. Montiel, H. Kochkar, F. Figueras, M. Guyonb, J. C. Beziat, *Appl. Cat. B*, **2004**, *53*, 21-27.
- 85 M. A. Gómez-García, V. Pitchon, A. Kiennemann, *Cat. Today*, **2005**, *107-108*, 60-67.
- 86 S. Matsumoto, *Cattech*, **2000**, *4(2)*, 102-109.
- 87 K. S. Kabin, R. L. Muncrief, M. P. Harold, *Cat. Today*, **2004**, *79-89*.
- 88 R. L. Muncrief, P. Khanna, K. S. Kabin, M. P. Harold, *Cat. Today*, **2004**, *98*, 393-402.
- 89 P. Broqvist, H. Grönbeck, E. Fridell, Itai Panas, *Cat. Today*, **2004**, *96*, 71-78.
- 90 G. Zhou, T. Luo, R.J. Gorte, *Appl. Cat. B*, **2006**, *64*, 88-95.
- 91 M. Piacentini, M. Maciejewski, A. Baiker, *Appl. Cat. B*, **2005**, *59*, 187-195.
- 92 M. Piacentini, M. Maciejewski, A. Baiker, *Appl. Cat. B*, **2005**, *60*, 265-275.
- 93 M. Piacentini, M. Maciejewski, A. Baiker, *Appl. Cat. B*, **2006**, *66*, 126-136.
- 94 M. Piacentini, M. Maciejewski, A. Baiker, *Appl. Cat. B*, **2007**, *72*, 105-117.
- 95 S. Benard, L. Retailleau, F. Gaillard, P. Vernoux, A. Giroir-Fendler, *Appl. Cat. B*, **2005**, *55*, 11-21.
- 96 T. Engel, G. Ertl, *Adv. Cat.*, **1979**, *28*, 1-78.
- 97 A. Bourane, D. Bianchi, *J. of Cat.*, **2001**, *202*, 34-44.
- 98 A. Bourane, D. Bianchi, *J. of Cat.*, **2002**, *209*, 114-125.

- 99 A. Bourane, D. Bianchi, *J. of Cat.*, **2002**, *209*, 126-134.
- 100 P.A. Carlsson, L. Österlund, P. Thormählen, A. Palmqvist, E. Fridell, J. Jansson, M. Skoglundh, *J. of Cat.*, **2004**, *226*, 422-434.
- 101 W. A. Bone, G. W. Andrew, *Proc. Roy. Soc.*, **1925**, *109A*, 459.
- 102 G. C. Bond, D. T. Thompson, *Catalysis Reviews*, **1999**, *41*, 319-388.
- 103 D. T. Thompson, Editorial, *App. Cat. A*, **2003**, *243*, 201-205.
- 104 M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *Journal of Catalysis*, **1989**, *301*.
- 105 M. Haruta, M. Daté, *Appl. Cat. A*, **2001**, *222*, 427-437.
- 106 H. Liu, A. I. Kozlov, A. P. Kozlova, T. Shido, K. Asakura, Y. Iwasawa, *J. of Catalysis*, **1999**, *185*, 252-264.
- 107 M. Olea, Y. Iwasawa, *Appl. Cat. A*, **2004**, *275*, 35-42.
- 108 N. Russo, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *Cat. Today*, **2006**, *117*, 214-219.
- 109 E. D. Park and J. S., *J. of Catalysis*, **186**, *1999*, 1-11.
- 110 G. J. Hutchings, M. S. Hall, A. F. Carley, P. Landon, B. E. Solsona, C. J. Kiely, A. Herzing, M. Makkee, J. A. Moulijn, A. Overweg, J. C. Fierro-Gonzalez, J. Guzman, B. C. Gates, *J. of Catalysis*, **2006**, *242*, 71-81.
- 111 J. C. Fierro-Gonzalez, J. Guzman, B. C. Gates, *Top. Cat.*, **2007**, *44*, 103-114.
- 112 B. Schumacher, V. Plzak, M. Kinne, R.J. Behm, *Cat. Letters*, **2003**, 109-114.
- 113 H. Klime, K. Fajerwerg, K. Chakarova, L. Delannoy, C. Louis, K. Hadjiivanov, *J. Mater. Sci.*, **2007**, *42*, 3299-3306.
- 114 L. Delannoy, N. Weiher, N. Tsapatsaris, A. M. Beesley, L. Nchari, S. L.M. Schroeder, C. Louis, *Top. Cat.*, **2007**, *44*, 263-273.
- 115 W. Yan, B. Chen, S. M. Mahurin, V. Schwartz, D. R. Mullins, A. R. Lupini, S. J. Pennycook, S. Dai, S. H. Overbury, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 10676-10685.
- 116 K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, 2. Auflage, Verlag VCH, **1995**.
- 117 R. Burch, M.J. Hayes, *J. Mol. Cat. A*, **1995**, *100*, 13-33.
- 118 K. Otto, J.M. Andino, C.L. Parks, *J. of Cat.*, **1991**, *131*, 243-251.
- 119 Y. Yazawa, N. Takagi, H. Yoshida, S. Komai, A. Satsuma, T. Tanaka, S. Yoshida, T. Hattori, *Appl. Cat. A*, **2002**, *233*, 103-112.
- 120 H. Yoshida, Y. Yazawa, T. Hattori, *Cat. Today*, **2003**, *87*, 19-28.
- 121 P. Carlsson, S. Mollner, K. Arnby, M. Skoglundh, *Chemical Engineering Science*, **2004**, *59*, 4313 - 4323.
- 122 B. E. Solsona, T. Garcia, C. Jones, S. H. Taylor, A. F. Carley, G. J. Hutchings, *App. Cat. A*, **2006**, *312*, 67-76.
- 123 A. C. Gluhoi, N. Bogdanchikova, B. E. Nieuwenhuys, *Cat. Today*, **2006**, *113*, 178-181.
- 124 H.C. Yao, H.K. Stepien, H.S. Gandhi, *J. of Cat.*, **1981**, *67*, 231-236.
- 125 K. Wilson, C. Hardacre, R.M. Lambert, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99(38)*, 13755-13758.
- 126 C.P. Hubbard, K. Otto, H.S. Ghandi, K.Y.S. Ng, *J. of Cat.*, **1993**, *144*, 484-494.
- 127 R. Burch, E. Halpin, M. Hayes, K. Ruth, J.A. Sullivan, *Appl. Cat. B*, **1998**, *19*, 199-207.
- 128 A. Hinz, M. Skoglundh, E. Fridell, A. Andersson, *J. of Cat.*, **2001**, *201*, 247-257.
- 129 A. F. Lee, K. Wilson, R. M. Lambert, C. P. Hubbard, R. G. Hurley, R. W. McCabe, H. S. Gandhi, *J. of Cat.*, **1999**, *184*, 491-498.
- 130 G. Corro, R. Montiel, C. Vázquez, *Cat. Com.*, **2002**, *3*, 533-539.
- 131 G.I. Godolts, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1983**, *15*, 365-375.
- 132 J. Lampert, S. Kazi, R. Farrauto, *Appl. Cat. B*, **1997**, *14*, 211.
- 133 R. Burch, T. C. Watling, *Appl. Cat. B*, **1998**, *17*, 131-139.
- 134 S. B. Rasmussen, A. Kustov, J. Due-Hansen, B. Siret, F. Tabaries, R. Fehrmann, *App. Cat. B*, **2006**, *69*, 10-16.
- 135 F. C. Galisteo, R. Mariscal, M. L. Granados, M. D. Z. Poves, J.L.G. Fierro, V. Kröger, R.L. Keiski, *Appl. Cat. B*, **2007**, *72*, 272-281.
- 136 K. Ruth, M. Hayes, R. Burch, S. Tsubota, M. Haruta, *Appl. Cat. B*, **2000**, *24*, L133-L138.
- 137 A. Manasila, E. Gulari, *Appl. Cat. B*, **2002**, *37*, 17-25.
- 138 F. Rohr, U. Göbel, P. Kattwinkel, T. Kreuzer, W. Müller, S. Philipp, P. Gelin, *App. Cat. B*, **2007**, *70*, 189-197.
- 139 C.M.L. Scholz, V.R. Gangwal, M.H.J.M. de Croon, J.C. Schouten, *App. Cat. B*, **2007**, *71*, 143-150.
- 140 M. M. Schubert, A. Venugopal, M. J. Kahlich, V. Plzak, R. J. Behm, *J. of Catalysis*, **2004**, *222*, 32-40.
- 141 M.A. Bollinger, M.A. Vannice, *Appl. Catal. B*, **1996**, *8*, 417-443.
- 142 J.D. Grunwaldt, C. Kiener, C. Vogerbaer, A. Baiker, *J. of Catalysis*, **1999**, *181*, 223-232.
- 143 M.A. Debeila, R.P.K. Wells, J.A. Anderson, *J. of Cat.*, **2006**, *239*, 162-172.
- 144 M.Yu. Kustova, S.B. Rasmussen, A.L. Kustov, C.H. Christensen, *Appl. Cat. B*, **2006**, *67*, 60-67.
- 145 A. M. de Oliveira, L. E. Crizel, R. S. da Silveira, S. B. C. Pergher, I. M. Baibich, *Cat. Com.*, **2007**, *8*, 1293-1297.
- 146 J. Wang, S. Ji, J. Yang, Q. Zhu, S. Li, *Cat. Com.*, **2005**, *6*, 389-393.
- 147 H. Iwakuni, Y. Shinmyou, H. Yano, H. Matsumoto, T. Ishihara, *Appl. Cat. B*, **2007**, *74*, 300-307.
- 148 S. Iwamoto, R. Takahashi, M. Inoue, *Appl. Cat. B*, **2007**, *70*, 146-150.
- 149 L. Olsson, B. Westerberg, H. Persson, E. Fridell, M. Skoglundh, B. Andersson, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 10433-10439.
- 150 M. Crocoll, S. Kureti, W. Weisweiler, *J. of Cat.*, **2005**, *229*, 480-489.
- 151 P.J. Schmitz, R.J. Kudla, A.R. Drews, A.E. Chen, C.K. Lowe-Ma, R.W. McCabe, W.F. Schneider, C.T. Goralski Jr., *Appl. Cat. B*, **2006**, *67*, 246-256.

- 152 J.-H. Lee, H. H. Kung, *Cat. Letters*, **1998**, 51, 1–4.
- 153 S.S. Mulla, N. Chen, W.N. Delgass, W.S. Epling, F.H. Ribeiro, *Cat. Letters*, **2005**, 100, 267–270.
- 154 P. Denton, A. Giroir-Fendler, H. Praliaud, M. Primet, *J. of Catalysis*, **2000**, 189, 410–420.
- 155 L. Olsson, E. Fridell, *J. of Catalysis*, **2002**, 210, 340–353.
- 156 J. A. Schwarz, C. Contescu, A. Contescu, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 477–51.
- 157 C. Perego, P. Villa, *Cat. Today*, **1997**, 34, 281–305.
- 158 M. Campanati, G. Fornasari, A. Vaccari, *Cat. Today*, **2003**, 77, 299–314.
- 159 N. M. da Fonseca, G. Djega-Mariadassou, J. M. Manoli, J. Felcman, D. S. Cunha, G. M. da Cruz, *Braz. J. Chem. Eng.*, **1998**, 15.
- 160 Z. C. Zhang, B. C. Beard, *Appl. Cat. A*, **1999**, 188, 229–240.
- 161 J.A.A. van den Tillaart, J. Leyrer, S. Eckhoff, E.S. Lox, *Appl. Cat. B*, **1996**, 10, 53–68.
- 162 D. Doua, D. Liu, W. B. Williamson, K. C. Kharas, H. J. Robota, *Appl. Cat. B*, **2001**, 30, 11–24.
- 163 L. S. Carvalho, P. Reyes, G. Pecchi, N. Figoli, C. L. Pieck, M. do Carmo Rangel, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, 40, 5557–5563.
- 164 G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, *Cat. Letters*, **1997**, 44, 83–87.
- 165 C. K. Costello, J. H. Yang, H. Y. Law, Y. Wang, J.-N. Lin, L. D. Marks, M. C. Kung, H. H. Kung, *Appl. Cat. A*, **2003**, 234, 15–24.
- 166 G. C. Bond, *Cat. Today*, **2002**, 72, 5–9.
- 167 F. Moreau, G. C. Bond, *Cat. Today*, **2007**, online verfügbar seit 2007-12-19.
- 168 I. Dobrosz, K. Jiratova, V. Pitchon, J. M. Rynkowski, *J. of Mol. Cat. A*, **2005**, 234, 187–197.
- 169 R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry, C. Louis, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 7634–7642.
- 170 F. Porta, L. Prati, M. Rossi, S. Coluccia, G. Martra, *Cat. Today*, **2000**, 61, 165–172.p
- 171 C. Bianchi, F. Porta, L. Prati, M. Rossi, *Topics in Cat.*, **2000**, 13, 231–236.
- 172 E. Xue, K. Seshan, J.R.H. Ross, *Appl. Cat. B*, **1996**, 11, 65–79.
- 173 R. Di Monte, P. Fornasiero, J. Káspár, M. Graziani, J. M. Gatica, S. Bernal, A. Gómez-Herrero, *Chem. Comm.*, **2000**, 2167–2168.
- 174 O.S. Alexeev, S.Y. Chin, M.H. Engelhard, L.O. Soto, M.D. Amiridis, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 23430–23443.
- 175 Y. Yazawa, N. Takagi, H. Yoshida, S. Komai, A. Sutsuma, T. Tanaka, S. Yoshida, T. Hattori, *Appl. Cat. A*, **2002**, 233, 103–112.
- 176 Y. Yazawa, H. Yoshida, T. Hattori, *Appl. Cat. A*, **2002**, 237, 139–148.
- 177 T.F. Garetto, E. Rincon, C.R. Apesteguia, *Appl. Cat. B*, **2004**, 48, 167–174.
- 178 P. Reyes, G. Pecchi, M. Morales, J.L. Fierro, *Appl. Cat. A*, **1997**, 163, 145–152.
- 179 Y. Yazawa, H. Yoshida, S. Komai, T. Hattori, *Appl. Cat. A*, **2002**, 233, 113–124.
- 180 A.C. Gluhoi, S.D. Lin, B.E. Nieuwenhuys, *Cat. Today*, **2004**, 90, 175–181.
- 181 M. Kosmulski, *J. of Colloid and Interface Science*, **2002**, 253, 77–87.
- 182 M. Kosmulski, *J. of Colloid and Interface Science*, **2004**, 275, 214–224.
- 183 M. Kosmulski, *J. of Colloid and Interface Science*, **2006**, 298, 730–741.
- 184 S. K. Milonjić, L. S. Čerović, D. M. Čokeša, S. Zec, *J. of Colloid and Interface Science*, **2007**, 309, 155–159.
- 185 M. Kosmulski, *Advances in Colloid and Interface Science*, **2002**, 99, 255–264.
- 186 M. Kosmulski, *Colloids and Surfaces A*, **2003**, 222, 113–118.
- 187 F.C. Galisteo, R. Mariscal, M.L. Granados, J.L.G. Fierro, R.A. Daley, J.A. Anderson, *Appl. Cat. B*, **2005**, 59, 227–233.
- 188 J. Völter, G. Lietz, H. Spindler, H. Lieske, *J. of Cat.*, **1987**, 104, 375–380.
- 189 L.R. de Araujo, M. Schmal, *Appl. Cat. A*, **2000**, 203, 275–284.
- 190 Y. Luo, J. Hao, Z. Hou, L. Fu, R. Li, P. Ning, X. Zheng, *Cat. Today*, **2004**, 93–95, 797–803.
- 191 M. Hietikko, U. Lassi, K. Kallinen, A. Savimäki, M. Härkönen, J. Pursiainen, R. S. Laitinen, R. L. Keiski, *Appl. Cat. A*, **2004**, 277, 107–117.
- 192 U. Lassi, R. Polvinen, S. Suhonen, K. Kallinen, A. Savimäki, M. Härkönen, M. Valden, R.L. Keiski, *Appl. Cat. A*, **2004**, 263, 241–248.
- 193 D. L. Mowery, M.S. Graboski, T.R. Ohno, R.L. McCormick, *Appl. Cat. B*, **1999**, 21, 157–169.
- 194 L. Martín, J.L. Arranz, O. Prieto, R. Trujillano, M.J. Holgado, M.A. Galán, V. Rivesb, *Appl. Cat. B*, **2003**, 44, 41–52.
- 195 F. C. Galisteo, C. Laresea, R. Mariscal, M. L. Granados, J.L.G. Fierro, R. Fernández-Ruizb, M. Furio, *Topics in Cat.*, **2004**, 30–31, 451–456.
- 196 F. M. Z. Zotin, O. da Fonseca, M. Gomes, C. de Oliveira, A. Neto, M. J. B. Cardoso, *Cat. Today*, **2005**, 107–108, 157–167.
- 197 J. R. González-Velasco, J. A. Botas, R. Ferret, M. P. González-Marcos, J.-L. Marc, M. A. Gutiérrez-Ortiz, *Cat. Today*, **2000**, 59, 395–402.
- 198 J. Andersson, M. Antonsson, L. Eurenus, E. Olsson, M. Skoglundh, *Appl. Cat. B*, **2007**, 72, 71–81.
- 199 Michel Frenkel, GB190909364A, **1909-12-16**.
- 200 Lucien Gaisman, Stanley John Peachly, GB338933A, **1929-06-24**.
- 201 Maurice E. Barker, US1903803A1, **1926-06-04**.

- 202 Deutsche Glühlicht – Auergesellschaft mbH, GB287106A, **1927-03-15**.
- 203 Umicore AG & CO. KG, Jürgen Gieshoff, Egbert Lox, Ulrich Neuhausen, Thomas Kreuzer, O2004104389A1, **2004-05-10, 2004-12-02**
- 204 Emitec, EP0412086A1, **1988-04-25**.
- 205 Umicore AG & CO. KG, Jürgen Gieshoff, Egbert Lox, Martin Votsmeier, Stephan Malmberg, Thomas Kreuzer, WO2004103528A1, **2003-05-22, 2004-12-02**
- 206 John Harger, Anne Elliott, DE630414C1, **1933-05-13**.
- 207 D. L. Eastamnn, US2288943A1, **1939-04-08**.
- 208 Oxy-Catalysts Pennsylvania, US2747976A1, **1956-05-29**.
- 209 Mobil Oil Corp., Luther James Reid jun., N. J. Audubon, DE1542411, **1965-01-29, 1970-04-02**
- 210 Engelhard Minerals & Chemicals Corporation, Saul G. Hindin, Joseph C. Dettling, US3993572, **1973-12-10, 1976-11-23**
- 211 Oxy-Catalysts Pennsylvania, GB994022A, **1961-06-15**.
- 212 Corning Glass Works, NY, US3790654A1, **1971-11-09**.
- 213 Corning Glass Works, NY, US3885977A1, **1973-11-05**.
- 214 Johnson Matthey & Co., Anthony Gartshore, Ian Ray McGill, Allin Sydney Pratt, Eric Shutt, GB2002648, **1977-08-05, 1978-07-25**
- 215 Mobil Oil Corporation, Edward J. Rosinski, Kenneth G. Simmons, US3645914, **1969-03-19, 1972-02-29**
- 216 Johnsons, Matthey & Co. Ltd., DE2256195A1, **1972-11-16**.
- 217 E. I. du Pont de Nemours and Company, US3257163A1, **1965-02-12**.
- 218 F. J. Sergeys et al., US3346328, **1967-03-30, 1967-10-10**
- 219 Union Carbide Corp., Jule A. Rabo, Richard D. Bezman, Edward T. Wolynic, EP0003818, **1978-02-23, 1979-09-05**
- 220 The Regents of the University of California, Bernardino M. Penetrante, Raymond M. Brusaco, Bernard T. Merritt, George E. Vogtlin, US6685897, **200-01-06, 2004-02-03**
- 221 Engelhard Corporation, Axel König, Wolfgang Held, Ulrich-Dieter Standt, Lothar Puppe, US2004067184, **2003-10-03, 2004-04-08**
- 222 W. R. Grace & CO. CONN., Michael Dimitros Amiridis, Joseph Edward Kubsh, Alan Wntrop Peters, Keith Irwin Halle, WO9515208, **1994-11-22, 1995-06-08**
- 223 Akzo Nobel N. V., Franciscus Edwin van Rooijen, Eelco Titus Carel Vogt, Pieter Jan Nat, WO2004047964, **2003-11-27, 2004-06-10**
- 224 International Catalyst Technology Inc., Tatsuya Yoshikawa, Makoto Horiuchi, Takuji Nakane, Atsushi Fukumoto, Masao Hori, CA2466409A1, **2004-05-05, 2004-11-06**
- 225 Delphi Technologies, Inc., Danan Dou, EP1486249A1, **2003-06-12, 2004-05-27**
- 226 W. R. Grace & Co., Michael V. Ernest, William A. Welsh, US4303552, **1980-05-27, 1981-12-01**
- 227 hte, Wolfgang Strehlau, Olga Gerlach, Jürgen Maier, Tamara Gabriel, WO2005102513, **2005-11-03**
- 228 Heller Ehrman White & McAuliffe LLP, Young-Nam Kim, US20050032637A1, **2004-07-07, 2005-02-10**
- 229 General Motors Corporation, Douglas J. Ball, EP0377290, **1989-01-06, 1990-07-11**
- 230 Young-Nam Kim, US2003104932, **2001-05-22, 2002-11-21**
- 231 Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co. Ltd., Makoto Horiuchi, Koichi Saito, EP0397411, **1989-05-08, 1990-11-14**
- 232 Degussa Ag, Jürgen Leyrer, Dieter Lindner, Egbert Lox, Thomas Kreuzer, Wilfried Müller, Rainer Domesle, DE19614540, **1996-04-12, 1997-10-16**
- 233 Johnson Matthey Public Limited Company, Jan Olof Gudmund, Ulf Peter Loof, Per Lennart Marsh, P0694332, **1994-07-29, 1996-01-31**
- 234 Ford Global Technologies, Inc., Clifford Norman Montreuil, Georg Wade Graham, Rober Walter McCabe, Woosang Chun, EP1374978, **2002-06-25, 2004-01-02**
- 235 Ford Global Technologies Inc., Albert Nazipovich Shigapov, Brendan Patrick Carberry, Robert Walter McCabe, US2003140620, **200-01-29, 2003-07-31**
- 236 ASEC Manufacturing, Karl C. C. Kharas, Heinz J. Robota, US6087295, **1998-06-30, 2000-07-11**
- 237 Anglo American Research Laboratories, Bojidara Grigorova, Atanas Palazov, John Mellor, Anthony Harold Gafin, WO9745192, **1996-05-28, 1997-12-04**
- 238 Bojidara Grigorova, Atanas Palazov, John Mellor, James Anthony Jude Tumilty, Anthony Harold Gafin, S5895772, **1997-10-22, 1999-04-20**
- 239 Corning Glass Works, Gordon F. Foster, Helmuth E. Meissner, US3873469, **1972-04-12, 1975-03-25**
- 240 Degussa-Hüls AG, Dr. Harald Klein, Dr. Strehlau, Dr. Lox, Dr. Kreuzer, Wilfried Müller, DE19854794, **1998-11-27, 2000-05-31**
- 241 Toyota Jidosha Kabushiki, Tuneyuki Tanizawa, Koichi Kasahara, Syuji Tateishi, EP0669157, **1994-02-23, 1995-08-30**
- 242 dmc2 Degussa Metals Catalysts Cerdec GmbH, Rainer Domesle, Harald Klein, Thomas Kreuzer, Egbert Lox, P1129764A1, **2000-03-01, 2001-05-09**
- 243 W. C. Heraeus GmbH, DE2155338A1, **1971-11-08**.

- 244 Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Koichi Saito, Kenji Ueda, Yasuo Ikeda, Tetsuji Ono, US4617289, **1985-08-06, 1986-10-14**
- 245 Degussa-Hüls AG, DaimlerChrysler Ag, Hans van den Tillart, Jürgen Leyrer, Wolfgang Strehlau, Egbert Lox, Thomas Kreuzer, Carsten Plog, Renato Andorf, Norbert Markert, Thomas Stengel, DE19930494, **1999-07-01, 2000-02-03**
- 246 Caterpillar Inc., Paul W. Park, DE10235978, **2002-08-06, 2003-07-03**
- 247 Ford Global Technologies, Inc., Mohinder S. Chattha, Robert J. Kudla, EP1048341, **199-04-26, 2000-04-13**
- 248 W. R. Grace & Co.-Conn., Gwan Kim, Michael V. Ernest, Stanislaw Plecha, EP0298351, **1988-06-29, 1989-01-11**
- 249 W. R. Grace & Co., Michael V. Ernest, Gwan Kim, US4591580, **1984-07-10, 1986-05-27**
- 250 Rhodial Chimie, Gilbert Blanchard, Valérie Visciglio, US6355220, **1997-12-18, 2002-03-12**
- 251 Engelhard Corporation, Joseph H.-Z. Wu, Josep C. Dettling, US2003206845, **2003-04-23, 2003-11-06**
- 252 OMG AG & Co. KG, Egbert Lox, Adolf Schäfer-Sindlinger, Paul Spurk, Hans van den Tillaart, EP1264628, **2001-06-09, 2007-11-12**
- 253 Johnson Matthey Public Limited Company, Valerie Marie Renee Houel, Timothy Ian Hyde, Isabel Zoe Jones, Raj Rao Rajaram, WO2004002611, **2003-06-20, 2004-01-08**
- 254 Ford Global Technologies, Inc., Clifford Norman Montreuil, JosephRobert Theis, US2004096383, **2002-11-20, 2004-05-20**
- 255 Ford Global Technologies, Devesh Upadhyay, Michael Goebelbecker, Michiel J. van Nieuwstadt, William Charles Ruona, US2004098971, **2002-11-21, 2004-05-27**
- 256 Catalytica Energy Systems, Inc., Ralph A. Dalla Betta, Joel Cizeron, David R. Sheridan, WO2004046514, **2003-11-17, 2004-06-03**
- 257 Daimler Chrysler AG, Bernhard Jokl, Hans-Joachim Langer, DE19951583, **1999-10-27, 2001-05-23**
- 258 Fleetguard, Inc., C. Raymond Cheng, Z. Gerald Liu, Randolph G. Zoran, US6712869, **2002-02-27, 2004-03-30**
- 259 Johnson Matthey Public Limited Company, Martin Vincent Twigg, WO0161163, **2000-02-15, 2001-08-23**
- 260 Volkswagen AG, Ekkehard Pott, Gunnar Splisteser, DE10130047, **2001-06-21, 2003-01-02**
- 261 W. F. Maier, K. Stöwe, S. Sieg, *Angew. Chem.*, **2007**, 119, 6122-6179.
- 262 U. Rodemerck, P. Ignaszewski, M. Lucas, P. Claus, *Chem. Eng. Technol.*, **2000**, 23, 413-416.
- 263 R. Faggiani, B. Lippert, C. J. L. Lock, B. Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 777-781.
- 264 B. Lippert, C. J. L. Lock, B. Rosenberg, M. Zvagulis, *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 1525-1529.
- 265 U. Rodemerck, P. Ignaszewski, M. Lucas, P. Claus, *CIT*, **1999**, 71, 873-877.
- 266 W. F. Maier, K. Stöwe, S. Sieg, *Angewandte Chemie*, **2007**, 119, 6122-6179.
- 267 M. Bonifer, P. Claus, M. Lucas, DE102006011822A1, **2006-03-06**
- 268 A.V. Deo, I.G. Dalla Lana, H.W. Habgood, *J. of Cat.*, **1971**, 21, 270-281
- 269 F.J. Gracia, S. Guerrero, E.E. Wolf, J.T. Miller, A.J. Kropf, *J. of Cat.* **2005**, 233, 372-387.
- 270 J.R. Regalbuto, O. Ansel, J.T. Miller, *Top. Cat.*, **2006**, 39, 237-243.
- 271 D. Farcasiu, A. Ghenciu, J. Q. Li, *J. of Cat.*, **1996**, 158, 116-127.
- 272 R. Green, P. Morrall, M. Bowker, *Cat. Lett.*, **2004**, 98, 2-3, 129-133.
- 273 R. Burch, D.J. Crittle, M.J. Hayes, *Cat. Today*, **1999**, 47, 229-234.
- 274 S. Schimpf, M. Lucas, C. Mohr, U. Rodemerck, A. Brückner, J. Radnik, H. Hofmeister, P. Claus, *Cat. Today*, **2002**, 72, 63-78.
- 275 A. Wolf, F. Schüth, *Applied Catalysis A*, **2002**, 1.
- 276 Diplomarbeit Margarete Klimczak, TU Darmstadt **2005**.
- 277 L. Ilieva, G. Pantaleo, I. Ivanov, A.M. Venezia, D. Andreeva, *Appl. Cat. B*, **2006**, 65, 101-109.
- 278 J. R. Mellor, A. N. Palazov, B. S. Grigorova, J. F. Greyling, K. Reddy, M. P. Letsoalo, J. H. Marsh, *Cat. Today*, **2002**, 72, 145-156.
- 279 G. Patrick, E. van der Lingen, C. W. Corti, R. J. Holliday, D. T. Thompson, *Top. Cat.*, **2004**, 30/31, 273-279.
- 280 Nanostellar Inc., K. J. Furdala, T. J. Truex, EP1925362A1, **2006-11-27, 2007-05-25**.
- 281 M. Steffan, F. Klasovsky, J. Arras, C. Roth, J. Radnik, H. Hofmeister, P. Claus, *Adv. Synth. Catal.*, **2008**, 350, 1337-1348.
- 282 F. Klasovsky, J. Hohmeyer, A. Brückner, M. Bonifer, J. Arras, M. Steffan, M. Lucas, J. Radnik, C. Roth, P. Claus, *J. Phys. Chem. C.*, **2008**, 112, 19555-19559.

Marcus Bonifer
Gutenbergstrasse 16
63165 Mühlheim am Main
marcus.bonifer@heraeus.com

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Promotion selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Mühlheim, den 22.05.2009

Dipl.-Ing. Marcus Bonifer

Marcus Bonifer
Gutenbergstrasse 16
63165 Mühlheim am Main
marcus.bonifer@heraeus.com

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Mühlheim, den 22.05.2009

Dipl.-Ing. Marcus Bonifer

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Marcus Bonifer
Geburtsdatum / -ort 09.03.1975 / Offenbach
Anschrift Gutenbergstrasse 16, 63165 Mühlheim am Main

Bildungsgang

1981 – 1987 Grundschule mit Förderstufe (Goetheschule, Mühlheim)
1987 – 1994 Gymnasium (Friedrich-Ebert-Gymnasium, Mühlheim)
Schulabschluss 1994 (allgemeine Hochschulreife)
10/1994 – 09/1996 Elektrotechnik im Fachbereich Elektro- und Informationstechnik an der Technischen Universität Darmstadt
10/1996 – 05/2003 Chemie im Fachbereich Technische Chemie an der Technischen Universität Darmstadt
06/2003 – 12/2003 Diplomarbeit im Arbeitskreis Prof. Dr. Peter Claus, Technische Chemie II, Technische Universität Darmstadt
Thema: „Hydrierung von Acrolein an Silberkatalysatoren: Einfluss von Trägermaterial und Präparation auf die Aktivität und Selektivität“, im Arbeitskreis Prof. Dr. Peter Claus
03/2004 – 08/2007 Promotion im Arbeitskreis Prof. Dr. Peter Claus, Technische Chemie II, Technische Universität Darmstadt
Thema: Entwicklung einer Technologie zur schnellen experimentellen Evaluation von Autoabgaskatalysatoren
Seit 09/2007 Projektleiter Forschung und Entwicklung
W. C. Heraeus GmbH, Business Unit Catalysts

Mühlheim, den 22.05.2009